
**Katalytische Hydrodeoxygenierungen von
Lignin-stämmigen Ausgangsmaterialien**
**Evaluierung der Leistungsfähigkeit eines
bifunktionalen nickelhaltigen Katalysators**

Dissertation
zur
Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Rostock

angefertigt am Leibniz-Institut für Katalyse e.V.
an der Universität Rostock
im Forschungsbereich von Dr. Wohlrab
(ehem. Dr. habil. Martin)

vorgelegt von
Christin Hummel, geb. Anacker
geboren am 29. April 1985 in Rostock
Rostock, 20.06.2018

1. Gutachter: Prof. Dr. Matthias Beller
Leibniz-Institut für Katalyse e.V.
an der Universität Rostock
Albert-Einstein-Str. 29 a
18059 Rostock

2. Gutachter: Prof. Dr. Anika Sievers
HAW Hamburg
Ulmenliet 20
21033 Hamburg

Datum der Abgabe: 20. Juni 2018

Datum der Disputation: 06. November 2018

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen herzlich bedanken, die auf ganz unterschiedliche Weise zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben. Angefertigt wurde die vorliegende Arbeit seit dem 01.09.2014 am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock im Bereich „Heterogen-katalytische Verfahren“ unter der Leitung von Dr. Sebastian Wohlrab (ehemals Dr. habil. Andreas Martin).

Prof. Dr. Matthias Beller möchte ich danken für die Ermöglichung der Promotion sowie für die Bereitschaft den Status des Doktorvaters von Dr. habil. Andreas Martin zu übernehmen. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. habil. Andreas Martin für die Überlassung des spannenden Themas meiner Dissertation, seine andauernde Bereitschaft zu Gesprächen und hilfreichen Diskussionen während der Zeit am LIKAT bis zu seinem Ruhestand am 01.03.2017. Herrn Dr. Udo Armbruster möchte ich in ganz besonderer Weise danken. Mit seiner Betreuung meiner Promotion und seiner stets konstruktiven fachlichen Unterstützung hat er einen maßgeblichen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet.

Darüber hinaus bedanke ich mich herzlich bei Frau Dr. Hanan Atia, Herrn Reinhard Eckelt, Herrn Dr. Henrik Lund, Herrn Dr. Giovanni Agostini, Frau Dr. Marga-Martina Pohl, sowie allen anderen LIKAT-Mitarbeitern des analytischen Services für ihre Hilfe in der Charakterisierung meiner zahlreichen Proben und für die wertvollen Diskussionen. Des Weiteren möchte ich mich bei allen Mitgliedern des Arbeitsbereiches „Heterogen-katalytische Verfahren“ sowie den Kollegen der Technik für ihre Hilfsbereitschaft und gute Zusammenarbeit bedanken, die viele Dinge im Laboralltag vereinfacht haben. Es ist toll, dass durch die fachliche und moralische Unterstützung einiger Kollegen Freundschaften entstanden sind. Annemarie Marckwordt gebührt ebenfalls ein großer Dank und zwar für die sorgfältige Durchsicht meiner Arbeit, und einfach für all das, was eine beste Freundin ausmacht.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinem Freund Tom und seinen Eltern. Sie haben es immer geschafft aufmunternde Worte zu finden und mich immer wieder in der Fortführung dieser Arbeit zu bestärken, wenn ich schwierige Momente durchlebte, an denen nichts zu funktionieren schien. Zum Schluss möchte ich noch meiner Familie und all meinen Freunden danken, die mich stets und in jeglicher Hinsicht unterstützt haben.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe, alle Ausführungen, die anderen Schriften wörtlich oder sinngemäß entnommen wurden, kenntlich gemacht sind und die Arbeit in gleicher oder ähnlicher Fassung noch nicht Bestandteil einer Studien- oder Prüfungsleistung war.

Rostock, den 20. Dezember 2018

Christin Hummel

Inhaltsverzeichnis

1. Motivation und Problemstellung	1
2. Stand der Wissenschaft und Technik	5
2.1. Umwandlung von Biomasse zu erneuerbaren Energieträgern	5
2.2. Erzeugung von Biokraftstoffen der 2. Generation	6
2.2.1. Ausgewählte industrielle Methoden für die Isolierung von Lignin	7
2.2.2. Pyrolyse und Verflüssigung	9
2.3. Katalysatoren für die Veredlung von Bio-Rohölen	12
2.3.1. Hydrieraktive Metalle	12
2.3.2. Zeolithe und ihre Funktion als Trägermaterial	16
2.3.3. Deaktivierung der heterogenen Katalysatoren	19
3. Zielsetzung	23
4. Experimentelles Vorgehen	27
4.1. Herstellung von Ausgangsverbindungen	27
4.2. Herstellung und Modifizierung von Trägermaterialien	28
4.3. Katalysatorpräparation	29
4.4. Analytische Methoden	30
4.4.1. Elementaranalysen	30
4.4.2. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	31
4.4.3. Röntgendiffraktometrie (XRD)	31
4.4.4. Tieftemperatur-Stickstoffadsorption (BET-Methode)	32
4.4.5. Temperaturprogrammierte Analysenmethoden (TPX)	32
4.4.6. FTIR-Spektroskopie von adsorbiertem Pyridin (py-IR)	33
4.4.7. Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)	33
4.5. Bestimmung der Leistungsfähigkeit des Katalysator	34
4.5.1. HDO von Modellverbindungen	34
4.5.2. HDO von Lignin-stämmigen Ausgangsmaterialien	36
4.5.3. Stabilitätstest und Wiederverwendbarkeit des Katalysators	37
5. Ergebnisse und Diskussion	39
5.1. HDO mit verschiedenen Modellverbindungen	39
5.1.1. HDO von Phenol	39
5.1.2. HDO von Guajacol	48
5.1.3. HDO von 2-(2-Methoxyphenoxy)-1-phenylethanon	51
5.1.4. Resümee	52
5.2. Limitierungen der Leistungsfähigkeit des Katalysators	53
5.2.1. Einfluss der Reduktionsbedingung des Katalysators	53
5.2.2. Einfluss des pH-Wertes	55
5.2.3. Einfluss von Fremdionen	55
5.2.4. Koksbildung	58

5.2.5. Resümee	59
5.3. Hydrothermale Stabilität und Wiederverwendbarkeit des Katalysators	59
5.3.1. Hydrothermale Stabilität des Katalysators	59
5.3.2. Wiederverwendbarkeit des Katalysators	66
5.3.3. Resümee	68
5.4. Untersuchungen zu Katalysatoren mit Eisen als alternative Aktivkomponente . . .	68
5.4.1. Mit Eisen imprägnierte Katalysatoren (NiFe/H-ZSM-5)	69
5.4.2. Katalysatoren mit Eisen im Zeolithgerüst	74
5.4.3. Resümee	82
5.5. HDO mit Lignin-stämmigen Ausgangsmaterialien	82
5.5.1. HDO von Pyrolyseöl	82
5.5.2. HDO von Lignin	85
5.5.3. HDO von vorbehandelter Schwarzlauge	89
5.5.4. Resümee	99
6. Zusammenfassung und Ausblick	101
6.1. Katalysatorscreening	101
6.2. Erkenntnisse zur Stabilität und Wiederverwendbarkeit des Katalysators	101
6.3. Einflussfaktoren auf das Katalysatorleistungsvermögen	102
6.4. Untersuchungen zu eisenhaltigen Katalysatoren	102
6.5. Leistungsfähigkeit des Katalysators in der HDO von Lignin-stämmigen Ausgangs- materialien	103
7. Abkürzungsverzeichnis	105
8. Literaturverzeichnis	107
A. Anhang	117
A.1. Überblick über HDO-Katalysatoren	117
A.2. Übersicht über die hergestellten Katalysatormaterialien	119
A.3. Verwendete Chemikalien	122
A.4. Koksablagerungen der gebrauchten Katalysatoren	124
A.5. Elementgehalte der Aschen der Schwarzlauge	125
A.6. NMR-Spektren von 2-(2-Methoxyphenoxy)-1-phenylethanon	126
A.7. XP-Spektrum vom eisenhaltigen Katalysator	131
A.8. Charakterisierung des modifizierten Katalysators 10Ni10Co/meso-ZSM-5	132

Abbildungsverzeichnis

1.1.	Anteil der Bioenergie an den erneuerbaren Energien in Deutschland 2016 [3]	1
1.2.	Vereinfachtes Konzept des LIGNOHTL-Projekts [37]	3
2.1.	Schematische Darstellung zu den verschiedenen Möglichkeiten der Biomasseumsetzung	5
2.2.	Struktur der drei Monolignoleinheiten des Lignins	7
2.3.	Struktur von Kraft-Lignin [55]	8
2.4.	Einteilung der Bioöle nach ihrem H/C- und O/C-Verhältnis	11
2.5.	Reaktionen, die bei der Veredlung von Bioölen stattfinden [6]	12
2.6.	HDO-Mechanismus mit Übergangsmetallkatalysatoren [64]	13
2.7.	Reaktionssequenz in der HDO von Phenol [87]	14
2.8.	Struktur von ZSM-5 [145]	17
2.9.	Umwandlung der Brønsted-sauren Zentren in Lewis-saure Zentren	18
3.1.	Vereinfachte Verfahrensschritte im LIGNOHTL-Projekt [169]	23
4.1.	Reaktionsgleichung zur Herstellung von Natriumphenolat	27
4.2.	Reaktionsgleichung zur Herstellung von 2-(2-Methoxyphenoxy)-1-phenylethanon	27
4.3.	Aufbau der <i>in situ</i> -Reduktion im 300 ml-Autoklav	36
5.1.	Produktverteilung der HDO von Phenol mit Katalysatoren mit verschiedenen Metallgehalten auf H-ZSM-5	40
5.2.	TPR-Profile der Katalysatoren mit unterschiedlichem Metallgehalt auf H-ZSM-5	41
5.3.	TEM-EDX-Messung des Katalysators 10Ni10Co/H-ZSM-5	43
5.4.	Produktverteilung der HDO von Phenol mit dem Katalysator 5Ni5Co/ZSM-5 und unterschiedlichem Si:Al-Verhältnis des ZSM-5	43
5.5.	Pyridin-IR-Spektren von H-ZSM-5 mit unterschiedlichem Si:Al-Verhältnis	44
5.6.	Produktverteilung der HDO von Phenol mit Katalysatoren mit verschiedenen Trägermaterialien und gleichbleibendem Metallgehalten	45
5.7.	Reaktionswege der HDO von Guajacol mit nickelhaltigem Katalysator [126]	49
5.8.	Produktverteilung der organischen Phase aus der HDO von 2-(2-Methoxyphenoxy)-1-phenylethanon mit 10Ni10Co/H-ZSM-5	52
5.9.	Vergleich der Ergebnisse der HDO von Phenol, Guajacol und 2-(2-Methoxyphenoxy)-1-phenylethanon mit 10Ni10Co/H-ZSM-5	53
5.10.	Produktverteilung der Phenol-HDO mit verschieden vorreduziertem Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5	54
5.11.	Ergebnisse zur HDO von Phenol mit 10Ni10Co/H-ZSM-5 bei unterschiedlichen pH-Werten	55
5.12.	Reaktionsschema der HDO von Natriumphenolat mit dem Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5	56
5.13.	Gaschromatogramm der Produktphase von der HDO mit Phenol und Dimethyldisulfid mit dem Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5	57

5.14. Kohlenstoffablagerungen am gebrauchten Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5 nach den HDO-Experimenten	59
5.15. Ergebnisse zur Auslaugung der Elemente durch die hydrothermale Behandlung des Katalysators 10Ni10Co/H-ZSM-5 mit verschiedener Behandlungszeit	60
5.16. Röntgendiffraktogramme des frischen und des hydrothermal gestressten Katalysators 10Ni10Co/H-ZSM-5 sowie des Trägermaterials H-ZSM-5	62
5.17. TEM-Aufnahmen des frischen und hydrothermal behandelten Katalysators	63
5.18. Pyridin-IR-Spektren vom frischen und vom hydrothermal gestressten Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5	64
5.19. Ergebnisse zur Auslaugung der Elemente durch die hydrothermale Behandlung des Katalysators 10Ni10Co/H-ZSM-5 in Abhängigkeit von der eingesetzten Katalysatormenge	65
5.20. Wiederholte HDO-Experimente mit demselben Katalysatormaterial 10Ni10Co/H-ZSM-5	67
5.21. Temperaturprogrammierte Reduktionsprofile mit Wasserstoff der mit Eisen imprägnierten Katalysatoren im Vergleich mit denen ohne Eisen	70
5.22. Röntgendiffraktogramme der mit Eisen imprägnierte Katalysatoren im Vergleich zu 10Ni10Co/H-ZSM-5 und des Trägers H-ZSM-5	71
5.23. Röntgendiffraktogramme des Katalysators 10Ni10Fe/H-ZSM-5 in Abhängigkeit von der Temperatur unter reduktiver Atmosphäre	72
5.24. TEM- Aufnahmen des Katalysators 10Ni10Fe/H-ZSM-5	72
5.25. Profile der NH ₃ -TPD und H ₂ -TPR der eisenhaltigen Zeolithe	75
5.26. Röntgendiffraktogramme der eisenhaltigen Zeolithe im Vergleich zu H-ZSM-5 . . .	75
5.27. Temperaturprogrammierte Reduktionsprofile mit Wasserstoff von den Katalysatoren mit Fe-ZSM-5 als Träger sowie von den Katalysatoren mit H-ZSM-5-Trägern .	77
5.28. Röntgendiffraktogramme der eisenhaltigen Zeolithe mit den dazugehörigen Katalysatoren	78
5.29. Pyridin-IR-Spektren der Katalysatoren 10Ni/3.3Fe-ZSM-5 und 10Ni10Co/H-ZSM-5 sowie der zugehörigen Träger	79
5.30. VAN KREVELEN-Plot für Pyrolyseöl und veredeltes Pyrolyseöl	84
5.31. ¹³ C-NMR-Spektren des Pyrolyseöls und des mittels katalytischer HDO veredelten Pyrolyseöls	84
5.32. Ergebnisse zur HDO von Lignin mit dem Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5	86
5.33. ¹³ C-NMR-Spektren des Organosolv-Lignins und der HDO-Produkte	86
5.34. Übersicht zu Forschungsarbeiten über katalytische hydrothermale Behandlungen von Lignin unterschiedlichen Ursprungs [207]	88
5.35. VAN KREVELEN-Darstellung der HDO-Experimente mit BC02	90
5.36. Produktverteilung der HDO von BC02 mit dem Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5 .	91
5.37. ¹³ C-NMR-Spektren der hydrothermal vorbehandelten Schwarzlauge BC02 sowie der mittels katalytischer HDO veredelten BC02	92
5.38. VAN KREVELEN-Darstellung der HDO-Experimente mit BC04	94
5.39. Wiederholte HDO-Experimente mit BC04 und mit derselben Katalysatorcharge 10Ni10Co/H-ZSM-5	98
A.1. ¹³ C-NMR-Spektren von 2-(2-Methoxyphenoxy)-1-phenylethanon	126
A.2. ¹ H-NMR-Spektren von 2-(2-Methoxyphenoxy)-1-phenylethanon	126
A.3. integriertes ¹ H-NMR-Spektrum der ersten Charge von 2-(2-Methoxyphenoxy)-1-phenylethanon	127

A.4. integriertes ^1H -NMR-Spektrum der zweiten Charge von 2-(2-Methoxyphenoxy)-1-phenylethanon	128
A.5. integriertes ^1H -NMR-Spektrum der dritten Charge von 2-(2-Methoxyphenoxy)-1-phenylethanon	129
A.6. NMR-Spektren von 2-(2-Methoxyphenoxy)-1-phenylethanon [49]	130
A.7. XP-Spektrum des Katalysators 10Ni10Fe/H-ZSM-5	131
A.8. TPR-Profil des modifizierten Katalysators 10Ni10Co/meso-ZSM-5 im Vergleich zu 10Ni10Co/H-ZSM-5	132
A.9. IR-Spektren mit adsorbiertem Pyridin vom modifizierten Katalysator 10Ni10Co/meso-ZSM-5 im Vergleich zu 10Ni10Co/H-ZSM-5	132
A.10. Röntgendiffraktogramme des modifizierten Katalysators 10Ni10Co/meso-ZSM-5 und des Trägers meso-ZSM-5	133
A.11. TEM-EDX-Messung des Katalysators 10Ni10Co/meso-ZSM-5	133
A.12. XP-Spektrum des Katalysators 10Ni10Co/meso-ZSM-5	134

Tabellenverzeichnis

2.1. Gegenüberstellung der Eigenschaften von Bioölen und Erdöl [6]	10
2.2. Zusammenfassung zur katalytischen HDO von Bioölen und repräsentativen Modellverbindungen als Batch-Prozess	15
5.1. Vergleich der Eigenschaften der Katalysatoren 5Ni5Co/H-ZSM-5 und 10Ni10Co/H-ZSM-5	40
5.2. Ergebnisse der H ₂ -TPR von den Katalysatoren auf H-ZSM-5 mit unterschiedlichem Metallgehalt	42
5.3. Vergleich der Elementzusammensetzung der Katalysatoren in der gesamten Probe und an der Oberfläche	42
5.4. Vergleich der Eigenschaften der Trägermaterialien des MFI-Typs	45
5.5. Ergebnisse zur HDO von Phenol mit 10Ni10Co/H-ZSM-5 unter veränderten Reaktionsbedingungen	46
5.6. HDO von Phenol mit Metallkatalysatoren geträgert auf H-ZSM-5 in wässriger Umgebung als Batch-Prozess	48
5.7. Ergebnisse der HDO von Guajacol mit 10Ni10Co/H-ZSM-5 im Vergleich mit anderen Katalysatoren	50
5.8. Eigenschaften der beiden Chargen CA121 und CA125 des Katalysators 10Ni10Co/H-ZSM-5	50
5.9. Ergebnisse zur HDO von 2-(2-Methoxyphenoxy)-1-phenylethanon mit 10Ni10Co/H-ZSM-5	51
5.10. Ergebnisse zur HDO von Phenol mit zusätzlicher <i>in situ</i> -Reduktion des Katalysators 10Ni10Co/H-ZSM-5	54
5.11. Ergebnisse der HDO von Natriumphenolat mit 10Ni10Co/H-ZSM-5	56
5.12. Ergebnisse zur HDO von Phenol ohne bzw. mit Schwefelquelle mit 10Ni10Co/H-ZSM-5	57
5.13. Durchgeführte Stresstests mit dem Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5	60
5.14. Elementzusammensetzung der nahen Oberfläche der frischen und gestressten Katalysatoren 10Ni10Co/H-ZSM-5	61
5.15. Strukturelle Eigenschaften der frischen und gestressten Katalysatoren 10Ni10Co/H-ZSM-5	62
5.16. Azidität der frischen und gestressten Katalysatoren 10Ni10Co/H-ZSM-5	64
5.17. Auflistung der auf ihre Wiederverwendbarkeit getesteten Katalysatoren 10Ni10Co/H-ZSM-5 und ihren HDO-Ergebnissen	66
5.18. Strukturelle Eigenschaften und Elementzusammensetzung der gebrauchten Katalysatoren von den wiederholten Phenol-HDO	68
5.19. Eigenschaften der mit Eisen imprägnierten Katalysatoren	69
5.20. Ergebnisse zur HDO von Phenol mit den mit Eisen imprägnierten Katalysatoren	73
5.21. Eigenschaften der eisenhaltigen Zeolithe	74
5.22. Eigenschaften der Katalysatoren mit Fe-ZSM-5	76
5.23. Azidität der Katalysatoren 10Ni/3.3Fe-ZSM-5 und 10Ni10Co/H-ZSM-5	79
5.24. HDO von Phenol mit den Katalysatoren auf eisenhaltigen Zeolithen	80

5.25. Eigenschaften des Pyrolyseöls von der <i>PYTEC GmbH</i>	83
5.26. Ergebnisse der HDO von Pyrolyseöl mit dem Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5 . . .	83
5.27. Eigenschaften der verschiedenen Lignine.	85
5.28. Eigenschaften des aus der Schwarzlauge ausgefällten Lignins.	89
5.29. Eigenschaften der hydrothermal vorbehandelten Schwarzlauge (<i>BC02</i>)	90
5.30. Ergebnisse zur HDO der hydrothermal vorbehandelten Schwarzlauge (<i>BC02</i>) mit dem Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5	90
5.31. Eigenschaften der hydrothermal vorbehandelten Schwarzlauge (<i>BC04</i>)	93
5.32. Eigenschaften der hydrothermal vorbehandelten Schwarzlauge (<i>BC04</i>) von den VTT-Projektpartnern analysiert [209]	94
5.33. Ergebnisse der HDO der hydrothermal vorbehandelten Schwarzlauge (<i>BC04</i>) mit dem Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5	95
5.34. Vergleich der Eigenschaften von 10Ni10Co/meso-ZSM-5 und 10Ni10Co/H-ZSM-5 .	96
5.35. Eigenschaften des gebrauchten Katalysators 10Ni10Co/H-ZSM-5 nach wiederhol- ten HDO-Experimenten desselben Katalysatormaterials	98
5.36. Ergebnisse der HDO von Lignin-stämmigen Ausgangsmaterialien mit dem Kataly- sator 10Ni10Co/H-ZSM-5	99
A.1. Zusammenfassung zur katalytischen HDO von Bioölen und repräsentativen Mo- dellverbindungen mit kontinuierlicher Reaktionsführung	117
A.2. Übersicht der hergestellten Katalysatoren mittels Imprägnierungsmethode	119
A.4. Elementaranalysen von den gebrauchten Katalysatoren nach den HDO der Modell- verbindungen Phenol, Guajacol und 2-(2-Methoxyphenoxy)-1-phenylethanon . . .	124
A.5. Elementgehalte der Asche der hydrothermal vorbehandelten Schwarzlauge	125

1. Motivation und Problemstellung

Angesichts steigender Preise und weltweit steigender Konkurrenz um Ressourcen sowie zunehmender Besorgnis über Klimaveränderungen als Folge der Verbrennung fossiler Energieträger gewinnt der verantwortungsvolle Umgang mit Energie an Bedeutung. Politische Forderungen erhöhen die Notwendigkeit. Biomasse als erneuerbarer Energieträger ist ein alternativer Weg der Energiebereitstellung, um Abhängigkeiten von fossilen Energieträgern zu mindern [1].

Es werden bereits Kraftstoffe und Chemikalien sowie Energie aus Biomasse hergestellt, die aus Wald- oder Landwirtschaft sowie Industrie und Handel stammt [2]. In Deutschland wird gegenwärtig der Gesamtenergieverbrauch zu 15 % von erneuerbaren Energieträgern gedeckt [3]. Der Anteil der aus Biomasse gewonnenen Bioenergie ist in Abbildung 1.1 dargestellt ¹. Die Bioenergie ist im Wärme- und Verkehrssektor mit einem Anteil von über 80 % die wichtigste erneuerbare Energiequelle. Um die Konkurrenz mit der Nahrungsmittelproduktion zu vermeiden, rücken Biomasseabfälle in den Mittelpunkt des Interesses [1, 4].

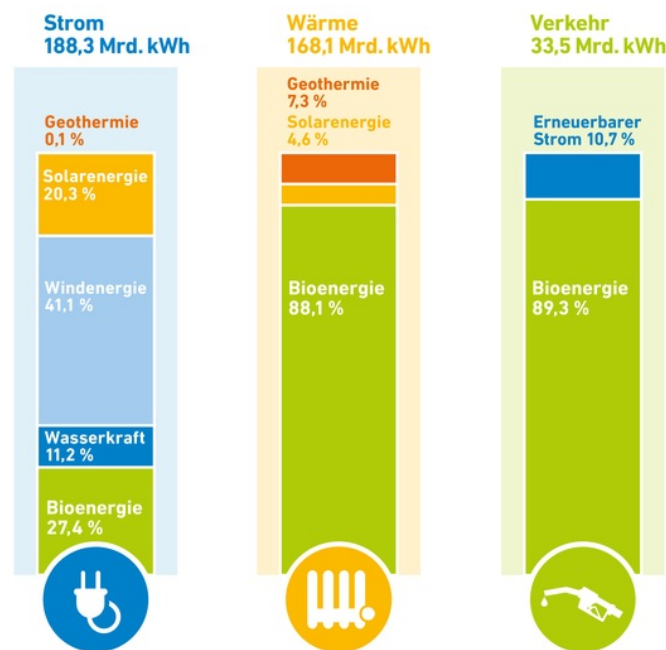


Abbildung 1.1: Anteil der Bioenergie an den erneuerbaren Energien in Deutschland 2016 [3]

Zur alternativen Bereitstellung von Energieträgern birgt Holz das größte Potential [5]. Holz ist preiswert und vor allem in großen Mengen – als Wald mit etwa 80 % der gesamten globalen Biomasse – verfügbar [6]. Im Wesentlichen besteht Holz aus den drei Komponenten Cellulose (ca. 41 %), Hemicellulose (ca. 28 %) und Lignin (bis 32 %) sowie aus einem geringen Anteil an anderen organischen Verbindungen (ca. 4 %). Lignin ist ein komplex-verzweigtes aromatisches Heteropolymer, welches als einzige erneuerbare aromatische Ressource dient [1, 7, 8].

¹Quelle: Agentur für erneuerbare Energien unter www.unendlich-viel-energie.de

Der direkte Einsatz der holzartigen Biomasse (Lignocellulose) als alternativer Rohstoff ist problematisch. Deshalb ist eine Vorbehandlung und effiziente Trennung der Lignocellulosebestandteile unumgänglich [1, 9]. In der Papierindustrie existieren bereits etablierte Prozesse zur Trennung der Cellulose aus Holz. Lignin fällt dabei als Abfallprodukt mit bis zu 50 Millionen Tonnen pro Jahr an [9]. Dieser ligninhaltige Abfallstrom der Papierfabriken wird Schwarzlauge (Black Liquor) genannt und ist eine stark alkalische, wässrige Lösung, die typischerweise 15 - 40 % Feststoff enthält. Der Ligninanteil in der Trockenmasse beträgt dabei 30 - 45 % – abhängig von der genutzten Holzsorte. Weiterhin sind noch Hemicellulosen und Zucker enthalten. Die anderen anorganischen Verbindungen stammen aus dem Delignifizierungsprozess und sind vor allem Alkalisalze (Carbonate, Hydroxide, Sulfate). Ein Großteil der in der Schwarzlauge enthaltenen anorganischen Chemikalien wird recycelt. Die Rückstände (Lignin) werden anschließend in den Fabriken verbrannt und als interne Energiequelle genutzt. Doch nicht alle Fabriken nutzen die Rückgewinnung der Schwarzlauge, die folglich unaufbereitet ins Abwasser entsorgt wird [7, 8, 10–12].

Aufgrund dieser Tatsache ist neben der traditionellen Produktion von Zellstoff die stoffliche Nutzung der Schwarzlauge geboten und daraus bietet sich eine vielversprechende Veränderung der Papierfabriken zu Bioraffinerien an. Alternative Technologien wurden bereits entworfen, die in den Herstellungsprozess von Zellstoff integriert sind. Hierzu werden aus der Schwarzlauge das Lignin sowie die extrahierbaren Terpentine und Tallöl-Seifen separiert und die restliche Lauge gasifiziert [7, 13]. Diese thermochemischen Separierungsprozesse sind intensiv erforscht und kommerzialisiert, wie beispielsweise der MTCI-Prozess (Manufacturing and Technology Conversion International) [14], der DARS-Prozess (Direct Alkali Regeneration System) [15] und der Chemrec Prozess [16]. Die Tallöl-Gewinnung ist bereits in den meisten Zellstofffabriken integriert [13]. Die Separierung des Lignins aus der Schwarzlauge erfolgt hauptsächlich durch Ausfällung mittels einer Säure und wurde durch intensive Forschungsarbeit mit dem patentierten LignoBoost-Prozess [17] oder mit dem LignoForce System TM[18] weiterentwickelt [7, 13]. Wissenschaftliche Untersuchungen zur stofflichen Nutzung von Schwarzlauge durch hydrothermale Verflüssigung (HTL) liegen ebenfalls vor [19–22], wurden jedoch nicht weiter verfolgt.

Die HTL wandelt die eingesetzte Biomasse hauptsächlich in flüssige Produkte (Bioöle) um, indem diese heißem, unter Druck stehendem Wasser ausgesetzt wird (ab 250 °C und 40 bar) [23]. Bereits seit 1979, als die erste Pilotanlage zur Verflüssigung von Holz in Betrieb ging, wird dieses Themengebiet intensiv erforscht. Nennenswerte Fortschritte in diesem Forschungsfeld sind der am KIT in Karlsruhe entwickelte bioliq®-Prozess² oder der von der Firma Pytec GmbH in Zusammenarbeit mit dem Thünen-Institut entworfene BTOTM-Prozess [24]. Sowohl die thermale (Pyrolyse) als auch hydrothermale Verflüssigung von Holz eignet sich für die Verarbeitung größerer Holzmengen zu Bioölen, die zu Biokraftstoffen und Chemikalien (Aromaten) veredelt werden können [2, 23–26]. Die nachgeschaltete Veredlung der Bioöle ist notwendig, da sie aufgrund ihrer ungünstigen Eigenschaften (hoher Wasser- und Sauerstoffgehalt, hohe Azidität und Viskosität sowie geringer Brennwert) die Qualitätsanforderungen der fossilen Kraftstoffe nicht erreichen. Die Erhöhung der Qualität der Bioöle wurde bereits durch verschiedene Ansätze realisiert, die auf einer katalytischen Veredlung beruhen. Gegenwärtig befindet sich jedoch die katalytische Veredlung in der Entwicklungsphase, weil grundsätzliche Fragestellungen noch ungeklärt sind [1, 25, 27].

Katalysatoren beschleunigen bestimmte Reaktionsschritte, wie das Cracken und Hydrocracken, die Decarboxylierung, die Hydrierung oder Hydrodeoxygenierung. Für die katalytische Veredlung von Bioölen wird vor allem der Fokus auf die Hydrodeoxygenierung gelegt, die den zu hohen Sauerstoffanteil im Bioöl entfernt [24, 28–31]. Dabei wird die C-O-Bindung durch den Katalysator

²Details siehe unter <https://www.bioliq.de>

(Säurezentren) in einer Wasserstoffatmosphäre gebrochen und der Sauerstoff als Wasser und/oder CO₂ freigesetzt [4, 25, 32].

Eine zukunftsfähige Strategie in der Umwandlung des veredelten Bioöls zu Biokraftstoff ist dessen Beimischung zu herkömmlichem Rohöl in einer Standardraffinerie-Einheit. Hierbei werden die bestehenden Infrastrukturen des Wandlungsprozesses, des Transports und der Verteilung von flüssigen Brennstoffen genutzt. Dabei ist das Fluid catalytic cracking (FCC) – das schwere Erdölfraktionen in wertvolle Olefine, Benzin und Gasöle (engl. Light Cycle Oil, LCO) umwandelt – der bedeutendste Stoffumwandlungsprozess der erdölverarbeitenden Industrie. Daher wurde dieses FCC-Verfahren umfassend im co-Prozess mit Bioöl-Beimischungen erforscht [33–36]. Aus den erläuterten Gründen ist ein dreistufiger Prozess möglich, der zunächst über eine hydrothermale Verflüssigung der Schwarzlauge (Depolymerisation des enthaltenen Lignins) und im Anschluss über eine heterogen-katalysierte Hydrodeoxygenierung (HDO) zu kohlenwasserstoffreichen Produkten führt. Diese werden als Beimischung zum Vakuumgasöl (VGO) in einem FCC-Prozess zu hochwertigem Kraftstoff umgewandelt.

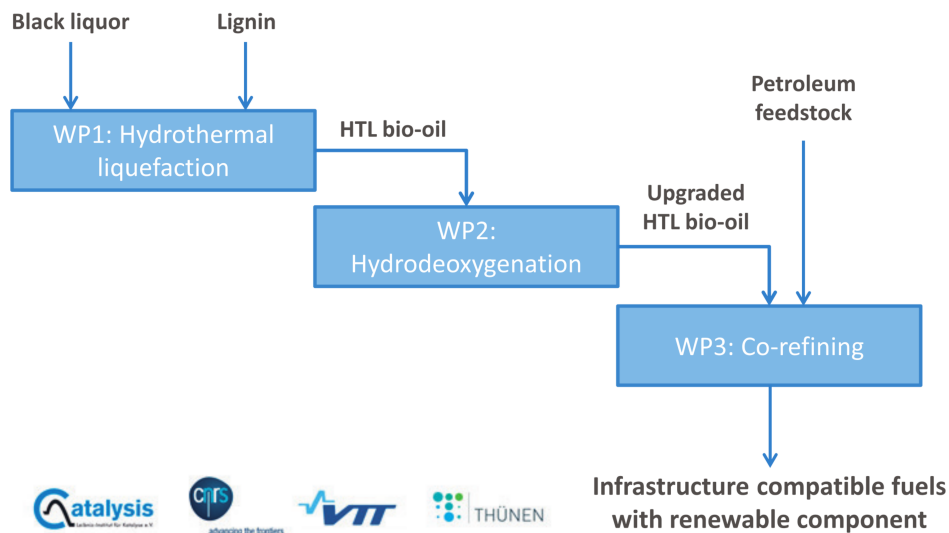


Abbildung 1.2: Vereinfachtes Konzept des LIGNOHTL-Projekts [37]

Im Rahmen eines EU-Projektes von WoodWisdom-Net (01.03.2014 bis 30.06.2017) mit dem Thema: „Liquid fuels from lignin by hydrothermal liquefaction and deoxygenation (LIGNOHTL)“ wurde dieser dreistufige Prozess untersucht. Die Projektstruktur und die angestrebten Verfahrensstufen sind in Abbildung 1.2 dargestellt. Neben der Produktion von Biokraftstoffen aus verschiedenen Ligninquellen war ein weiteres Ziel dieses Projekts die techno-ökonomische Untersuchung des Prozesses [37].

2. Stand der Wissenschaft und Technik

2.1. Umwandlung von Biomasse zu erneuerbaren Energieträgern

Aus energetischer Sicht umfasst der Begriff Biomasse jegliche kohlenstoffhaltige Materie tierischer und pflanzlicher Herkunft, die der Gewinnung von Energie dienen. Biomasse kann somit aus terrestrischer und aquatischer Vegetation, landwirtschaftlichen oder forstwirtschaftlichen Rückständen sowie aus Industrie- und Siedlungsabfällen stammen [7].

Biomasse lässt sich auf sehr unterschiedliche Weise aufarbeiten und in den jeweils gewünschten Energieträger umwandeln. Die Biomassekonversion ist in thermochemische, physikalisch-chemische und biochemische Verfahren unterscheidbar [31]. Diese Verfahren werden oft kombinatorisch eingesetzt, in Abbildung 2.1 sind diese schematisch dargestellt.

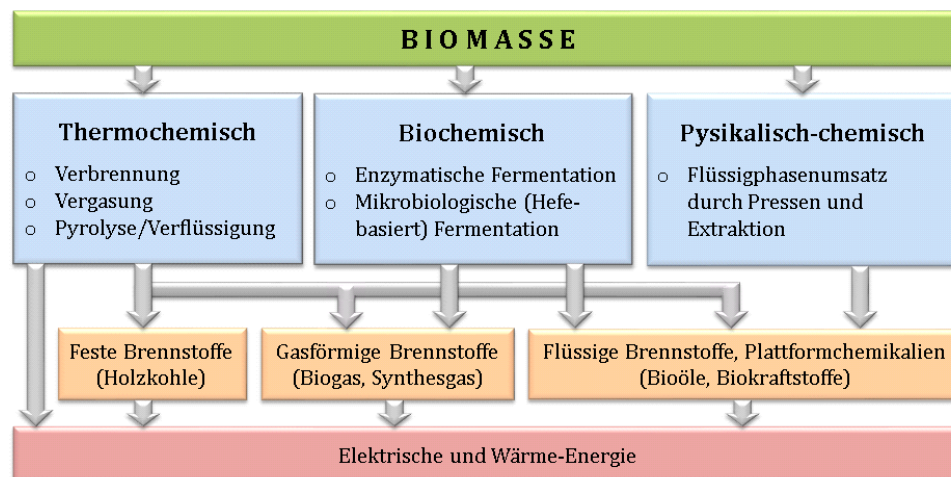


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung zu den verschiedenen Möglichkeiten der Biomasseumsetzung

Die biologische Umwandlung erfolgt durch mikrobiologische Fermentationsprozesse, wie die kommerzielle Umwandlung von kohlenhydratreicher Biomasse zu Bioethanol mit Hilfe von Hefen oder die Erzeugung von Biogas (CH_4 und CO_2) durch anerobe Fermentation von organischen Stoffen. Dabei findet die Hydrolyse breite Anwendung, um die Makromoleküle der Biomasse zu niedermolekularen Substanzen hydrolytisch zu spalten und diese anschließend mikrobiologisch abzubauen [38]. Diese Prozesse sind ausführlich in der Literatur beschrieben [8, 39–41].

Bei der physikalisch-chemischen Umwandlung werden vorwiegend Energieträger auf Pflanzenölbasis verwendet. Diese ölhaltige Biomasse wird durch mechanisches Auspressen und zusätzliche Extraktion von der restlichen Biomasse abgetrennt. Die erhaltenen Pflanzenöle werden durch weitere chemische Aufarbeitung, wie die Umesterung oder Hydrierung, als Biodiesel genutzt [6].

Thermochemische Prozesse transformieren feste Biomasse in feste, flüssige und/oder gasförmige Sekundärenergieträger unter dem Einfluss von Wärme und optional mit Hilfe von Katalysatoren. Diese Konversion erfolgt mit dem Ziel, Energieträger mit klar definierten brennstofftechnischen Eigenschaften oder transportfähige Energieträger mit hoher Energiedichte zu erzeugen [42]. Mög-

liche thermochemische Verfahren sind beispielsweise die Vergasung, die schnelle Pyrolyse (Fast Pyrolysis) oder die hydrothermale Verflüssigung [38].

Bei der Vergasung wird die Biomasse durch hohe Temperaturen (700 - 1400 °C) in oxidativer Atmosphäre hauptsächlich zum Produktgas (CO) umgesetzt. Dieses Gas kann direkt für die Wärme- bzw. Stromerzeugung oder durch weitere Umwandlung als flüssige oder gasförmige Sekundärenergieträger (z. B. Methanol, Methan oder Wasserstoff sowie Fischer-Tropsch-Produkte) verwendet werden [1].

Mittels der schnellen Pyrolyse wird der biogene Rohstoff direkt in einen hohen Anteil flüssiger Produkte (Pyrolyseöl) umgewandelt. Dabei wird der Rohstoff kurzzeitig thermisch (450 - 600 °C) unter Sauerstoffausschluss zersetzt [38]. Das erzeugte Bio-Rohöl (Pyrolyseöl) ist eine Mischung aus mehr als 300 oxygenierten Verbindungen mit insgesamt einem Sauerstoffanteil von 30 - 40 %. Die Zusammensetzung hängt von der Art der Biomasse und den Reaktionsbedingungen der Pyrolyse (Reaktortyp, Verweilzeit oder Temperatur) ab [23, 43]. Da das Pyrolyseöl einen zu hohen Anteil an reaktiven, sauerstoffhaltigen Verbindungen enthält, ist seine direkte Verwendung als Kraftstoff nur durch entsprechende Aufbereitungsschritte möglich.

Ist das Ausgangsmaterial stark wasserhaltig, so werden die thermochemischen Umwandlungsprozesse bevorzugt unter hydrothermalen Bedingungen durchgeführt, um die hohe Verdampfungsenergie des Wassers zu reduzieren. Denn hierbei wird das Wasser mit dem Ausgangsstoff lediglich auf Reaktionstemperatur und nicht bis zur vollständigen Verdampfung gebracht. Diese thermochemische Konversion unter hydrothermalen Bedingungen erzeugt ebenfalls feste, flüssige oder gasförmige Sekundärenergieträger mit definierten Eigenschaften. Mit der hydrothermalen Verflüssigung (HTL) werden bevorzugt biogene Abfallstoffe zum Bio-Rohöl (biocrude) bei Temperaturen von 250 - 380 °C und einem Druck von 40 - 200 bar umgewandelt. Das Wasser fungiert in diesem Prozess als Lösungsmittel und als Reaktand. Das erhaltene Rohöl ist in der Zusammensetzung dem Pyrolyseöl sehr ähnlich, enthält insgesamt aber weniger Sauerstoff und mehr aromatische Verbindungen. Dennoch ist für seine Verwendung als Biokraftstoff eine zusätzliche katalytische Veredlung des HTL-Rohöls notwendig [2, 27, 44].

Die Vielfalt sowohl des biogenen Rohstoffangebots als auch der möglichen Konversionstechniken führten zu zahlreichen technisch möglichen Strategien der Umwandlung von Biomasse und diese müssen u. a. an die jeweilige Charakteristik der eingesetzten Biomasse angepasst werden [5]. Ausgewählte thermochemische Umwandlungsprozesse werden im Folgenden näher erörtert.

2.2. Erzeugung von Biokraftstoffen der 2. Generation

Um den Entwicklungsstand der Biokraftstoffe wiederzugeben, werden diese in Generationen eingeteilt. Zur ersten Generation von Biokraftstoffen zählen Biodiesel und Bioethanol. Dabei werden nur bestimmte Pflanzenbestandteile wie Stärke, Zucker oder Öl verwendet. Kraftstoffe der 2. Generation werden aus ganzen Pflanzen hergestellt. Aus holzartiger Biomasse (Abfallprodukte aus der Landwirtschaft oder Forstwirtschaft) kann beispielsweise Cellulose-Ethanol oder synthetischer Biokraftstoff (BtL-Kraftstoff) erzeugt werden. Technische Hürden sowie ökonomische Aspekte verzögern jedoch die kommerzielle Produktion dieser Biokraftstoffe [27, 45].

Die Autorin befasst sich hier mit Schwarzlauge – das Abfallprodukt aus der Papierherstellung von holzartiger Biomasse (Lignocellulose). Diese Lignocellulose besitzt ein hohes Potential in der Bereitstellung von Kraftstoffen der 2. Generation, weil sie nicht in Konkurrenz mit der Lebensmittelversorgung steht und in großen Mengen verfügbar ist. Der hohe aromatische Anteil im Lignin führt zu einem hohen Energieinhalt (Brennwert) mit bis zu 27 mJ/kg im Vergleich zu Hemicellulose oder Cellulose mit nur 16 mJ/kg bis 18 mJ/kg. Daher ist Lignin für die Erzeugung von

Kraftstoffen in besonderer Weise geeignet. Jedoch sind die Auftrennung der Lignocellulosefasern in ihre Hauptbestandteile und die selektive Depolymerisierung des Lignins derzeit die größten Hindernisse in der Umwandlung zu Biokraftstoffen [46–48].

Lignocellulose besteht hauptsächlich aus Cellulose (35 - 60 %), Hemicellulose (7 - 42 %) und Lignin (15 - 32 %), wobei ihre Zusammensetzung von der Art des Ausgangsmaterials abhängt [28]. Dabei ist Lignin ein komplex verzweigtes, aromatisches Heteropolymer. Es bildet in den Zellwänden ein dreidimensionales Netzwerk, hält die Fasern zusammen, erhöht so die mechanische Festigkeit der Zellwände und ist biologisch schwer abbaubar [1, 7, 8].

Lignin besteht aus drei verschiedenen, miteinander verbundenen Monolignoleinheiten: Coniferylalkohol (Guajacylrest), Sinapylalkohol (Syringylrest) sowie *p*-Cumarylalkohol (Hydroxyphenylrest). Sie unterscheiden sich in der Anzahl und im Verhältnis ihrer Methoxygruppen am Phenolgerüst – abhängig von der Holzsorte (siehe Abbildung 2.2). Zudem sind diese Einheiten durch verschiedene Aryl-Etherbindungen (β -O-4, α -O-4, 4-O-5) und Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen (β -1, β -5, β - β , 5-1) miteinander vernetzt, wobei die β -O-4-Bindung mit 50 - 65 % die am häufigsten vorkommende Etherverknüpfung im Lignin ist [8, 46, 49, 50].

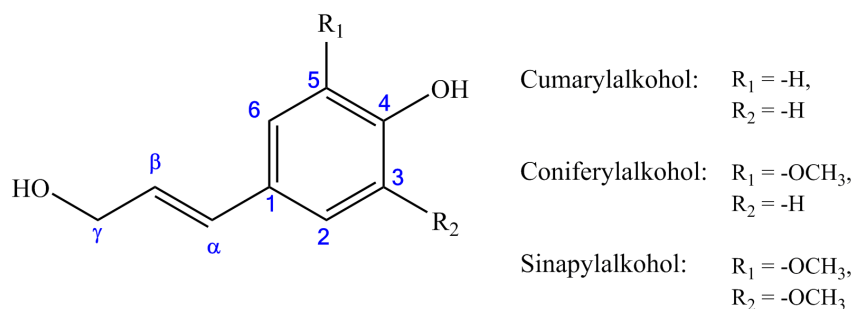


Abbildung 2.2: Struktur der drei Monolignoleinheiten des Lignins mit Markierungen ihrer Verknüpfungspunkte

Die Entwicklung von Strategien zur selektiven Bindungsspaltung des Lignins in aromatische Monomerverbindungen erfordert detailliertes Wissen über die Art der Bindung und wird deshalb vorzugsweise mit repräsentativen Modellverbindungen untersucht [8, 28, 51]. In den letzten Jahrzehnten wurde zudem eine Vielzahl an Vorbehandlungsmethoden für eine effiziente und fraktionierte Trennung der Komponenten aus holzartiger Biomasse erforscht, zu denen die Solvolyse, die Reduktion, die Oxidation und die Pyrolyse/Verflüssigung zählen. Jedoch sind nur wenige über die Entwicklungsphase hinaus kommerzialisiert, wegen ihrer ungenügenden Effizienz in der Depolymerisierung oder Produktausbeute [9, 52, 53]. Einige ausgewählte, für die Dissertation relevante Methoden werden im Folgenden näher beschrieben.

2.2.1. Ausgewählte industrielle Methoden für die Isolierung von Lignin

In der Industrie existieren bereits etablierte Auftrennungsprozesse für Holz während der Papierherstellung, bei denen Lignin als Abfallstoff anfällt [9]. Unter diesen Methoden ist der Kraft-Prozess (Sulfat-Prozess) mit einem Anteil von 85 % am häufigsten genutzt, gefolgt vom Sulfit-Prozess (10 %). Die verbleibenden Anteile verteilen sich auf Prozesse, die der Gewinnung von technisch hochreinem Zellstoff dienen [8].

Kraft-Prozess

Der Hauptgrund für die Dominanz des Kraft-Prozesses sind dessen geringe Anforderungen an die verwendete Holzart und -reinheit sowie die Erzeugung von Zellstoff hochwertiger Qualität [54]. Im Kraft-Prozess wird Holz durch Kochen (1 - 2 h bei 170 °C) mit Natriumhydroxid (NaOH) und Natriumsulfid (Na_2S) in wässriger Lösung delignifiziert. Die herausgelöste Cellulose wird gewaschen und zu Zellstoff weiter verarbeitet. In der Kochlauge verbleiben dann die abgebauten Ligninfragmente (90 - 95 %), Polysaccharide, eine kleine Fraktion an Extrakten (Terpentine und Tallöl-Seifen) sowie die anorganischen Chemikalien (Alkalisulfate und -sulfide). Dieser Abfallstrom wird Schwarzlauge (engl. Black Liquor) genannt und nach dem Eindampfen in der Rückgewinnungseinheit (recovery boiler) der Papierfabrik verbrannt, um Energie und die anorganischen Chemikalien für den Kochprozess zurückzugewinnen [7, 8, 47].

Während des Prozesses werden hauptsächlich die Alkyl-Aryl-Etherbindungen (β -O-4 und α -O-4) zwischen den Lignineinheiten aufgrund der starken nukleophilen Wirkung des Hydrogensulfidanions (HS^-) gebrochen. Als Resultat entstehen lösliche, phenolische Hydroxylgruppen. Zusätzlich werden Methoxygruppen zu Methanol, Methanthiol und Dimethyldisulfid aufgebrochen. In Abbildung 2.3 ist die Struktur des Kraft-Lignins dargestellt [55].

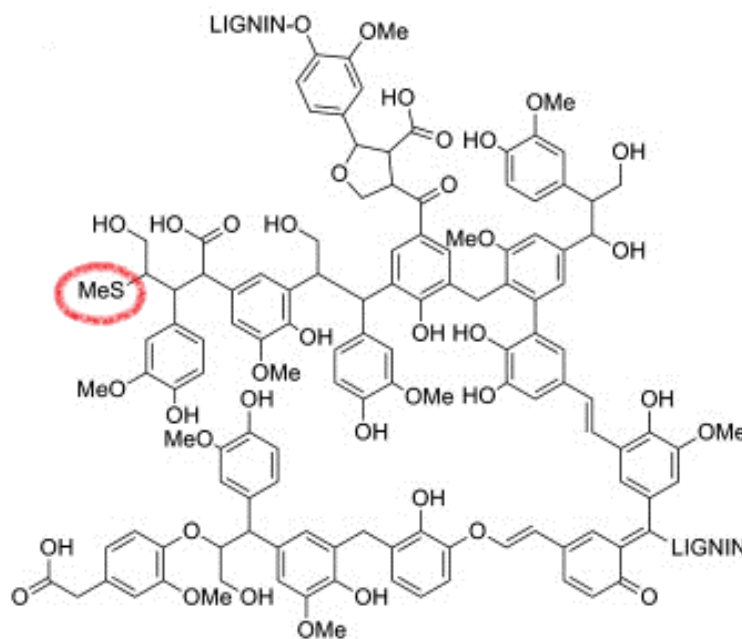


Abbildung 2.3: Struktur von Kraft-Lignin [55]

Nachteilig am Kraft-Prozess ist der Schwefelanteil (als Sulfid gebunden) im gewonnenen Lignin, der Folgereaktionen des Kraft-Lignins zu definierten aromatischen Verbindungen erschwert. Zudem sollte das Lignin als Ausgangspunkt für weitere chemische Reaktionen eine hohe Funktionalität sowie eine konstante Qualität aufweisen und in organischen Lösungsmitteln gut löslich sein. All diese Anforderungen sind im Kraft-Lignin nicht gegeben. Dieses ist jedoch wegen seiner einfachen Herstellung dennoch dominierend [56].

Um das Lignin aus dem Abfallstrom der Papiermühlen zu gewinnen, wird dieses üblicherweise selektiv durch pH-Absenkung ausgefällt und dann durch Filtration (Membranseparierung) [56, 57] oder Zentrifugation abgetrennt [47]. Ferner wurde diese altbekannte Methode mit dem

LignoBoost-Verfahren im Filtrationsprozess optimiert und in der *Plymouth* Mühle von Domtar (Kanada) implementiert [56, 58].

Organosolv-Prozess

Durch den Organosolv-Prozess wird das Lignin mit Hilfe von organischen Lösungsmitteln im Wässrigen bei 140 - 220 °C aus der holzartigen Biomasse extrahiert. Dies führt zu einer heterolytischen Spaltung der Aryl-Etherbindung in α -Position zwischen den Einheiten. Es wird lösliches, hochreines und schwefelfreies Lignin erhalten. Das Lösungsmittel ist durch Destillation leicht zurückzugewinnen. Der Prozess ist jedoch nicht so effizient wie der Kraft-Prozess und wird vorzugsweise bei kleineren Papiermühlen sowie für Forschungszwecke genutzt [8].

2.2.2. Pyrolyse und Verflüssigung

Aus der thermochemischen Umwandlung von holzartiger Biomasse werden mittels der Pyrolyse oder hydrothermalen Verflüssigung (HTL) hauptsächlich Bio-Rohöle (siehe Abbildung 2.1 auf Seite 5) gewonnen, die geeignete Sekundärenergieträger darstellen. Sie können neben einer stofflichen Nutzung in Heizkesseln als schweres Heizöl und in stationären Dieselmotoren (Blockheizkraftwerken) zur Strom- und Wärmeerzeugung eingesetzt werden. Um das Rohöl als Biokraftstoff der 2. Generation nutzen zu können, sind weitere Aufbereitungsschritte notwendig, die im Folgenden dargelegt werden [6].

Wie bereits eingangs erwähnt, wird bevorzugt trockene Biomasse pyrolysiert (Wasseranteil unter 10 %) und feuchte Biomasse hydrothermal verflüssigt [24, 27, 40]. Für die Pyrolyse werden daher industrielles Lignin, Holz bzw. Altholz, getrocknete Lignocellulose-, Holz- und Bioabfälle u.s.w. eingesetzt. Das kanadische Unternehmen *Dynamotive Energy Systems* vermarktet beispielsweise Pyrolyseöl [43].

Aufgrund des hohen Wasseranteils bietet sich Schwarzlauge als Ausgangsmaterial für die hydrothermale Verflüssigung an. Ein weiterer Vorteil besteht in der katalytischen Wirkung der in der Schwarzlauge enthaltenen Alkalien. Verschiedene Alkalisalze wie Na_2CO_3 , K_2CO_3 , KOH und NaOH werden als Katalysatoren in der HTL von Biomasse eingesetzt, um die Ausbeute zu erhöhen und die Feststoffrückstände zu minimieren [59, 60]. Säurekatalysierte Reaktionsschritte fördern die Bildung von festen Rückständen [23]. HTL-Rohöl wird ebenfalls vermarktet, beispielsweise mit dem patentierten catLiqTMHTL-Verfahren aus Dänemark [6, 61].

Eigenschaften der Bio-Rohöle

Die Bio-Rohöle aus der Pyrolyse und HTL bestehen aus mehreren hundert Einzelkomponenten, die aus einer Mischung von organischen Säuren, Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Furanen, Phenolen, sowie oligomeren Kohlenhydrat- und Ligninprodukten zusammengesetzt sind. Die Mehrzahl der enthaltenen Substanzen sind analytisch mittels Chromatographie (Pyrolyse-GC) nicht detektierbar, weil sie thermisch instabil sind oder eine zu hohe Molmasse besitzen. Daher sind nur etwa 40 % eines Bio-Rohöls GC-detektierbare Substanzen. Die Zusammensetzung ist abhängig von dem Einsatzmaterial, den Reaktionsparametern sowie von der Prozessführung des verwendeten Verfahrens und den Lagerbedingungen (Temperatur, Zeit) des Öls [24, 45].

Dennoch sind allgemeine Eigenschaften der Bio-Rohöle aus der Pyrolyse und HTL unterscheidbar, die in Tabelle 2.1 mit einer Gegenüberstellung zum Erdöl gelistet sind. Das HTL-Öl ist im Vergleich zum Pyrolyseöl stärker deoxygeniert und viskoser, nicht mischbar mit Wasser und hat einen höheren Brennwert [23]. Im Gegensatz zu den Pyrolyseölen besitzen HTL-Öle einen höheren Anteil an Phenolen, aber einen geringeren Anteil an BTEX (Benzen, Toluol, Ethylbenzen)

Tabelle 2.1: Gegenüberstellung der Eigenschaften von Bioölen und Erdöl [6]

Parameter mit Einheit		HTL-Öl*	Pyrolyseöl**	Erdöl
Wassergehalt	Gew.-%	3–14	15–30	<3
pH-Wert	-	k. A.	2,0–3,5	k. A.
Dichte	kg/m ³	1150	1100–1300	801–1000 (15 °C)
dyn. Viskosität	Pa s	15 (61 °C)	0,016–0,1 (50 °C)	0,001–19,4 (38 °C)
Brennwert	MJ/kg (wf)	33,2–38,4	16–23	43,3–46,1
Aschegehalt	Gew.-%	k. A.	0,01–0,2	0,001–0,05
Flammpunkt	°C	k. A.	45–100	<10
Kohlenstoffanteil	Gew.-% (wf)	78,5–85,1	55–64	85–90
Wasserstoffanteil	Gew.-% (wf)	6,2–10,3	5,2–7,0	10–14
Sauerstoffanteil	Gew.-% (wf)	6,6–15,3	28–40	0–1,5
Stickstoffanteil	Gew.-% (wf)	0–0,5	0,07–0,39	0,1–0,5
Schwefelanteil	Gew.-% (wf)	k. A.	0–0,8	0,1–3,0
Feststoffanteil	Gew.-%	1,0–17,8	0,01–1	k. A.
Gießpunkt	°C	23–60	-36–9	-60–15

* HTL-Öl von Douglasfichte; ** Pyrolyseöl von verschiedenen Hölzern;

dyn. = dynamisch; wf = wasserfrei; k.A. = keine Angaben

und Xylen), die aufgrund der geringeren Reaktionstemperatur nicht vom Ligninfragment abgespalten werden. Der höhere Oxidationsgrad des Pyrolyseöls begründet seine gute Mischbarkeit mit Wasser. Gelöste Säuren, Aldehyde, Ketone und Alkohole bewirken eine erhöhte Korrosivität und geringere Rohölausbeute. Das Pyrolyseöl ist wegen seines höheren Anteils an flüchtigen Verbindungen (Guajacole, BTEX...) weniger thermisch stabil als das HTL-Öl [24, 27].

Veredlung der Bio-Rohöle

Für die Nutzung der Bioöle als Kraftstoff müssen diese weiter aufbereitet werden (engl. „Upgrading“ = Veredlung), um die jeweiligen Kraftstoffnormen und -qualitäten zu erreichen. Ein einfacher Vergleich der Qualität der Bioöle mit den Erdölfraktionen ist durch die VAN KREVELLEN-Darstellung möglich, in der das Wasserstoff/Kohlenstoff (H/C)-Verhältnis gegen das Sauerstoff/Kohlenstoff (O/C)-Verhältnis aufgetragen ist (siehe Abbildung 2.4). Die Dreiecke beziehen sich auf das Ausgangsmaterial und die Kreise auf die Produkte. Die schraffierten Flächen fassen verwandte Biomassearten bzw. die erhaltenen Bioöle zusammen. Folglich wird bei der HTL Sauerstoff entzogen und Wasserstoff bleibt weitgehend erhalten. Die Zusammensetzung der Bioöle sollte idealerweise im Bereich des Dieselöls mit einem H/C-Verhältnis von 1,8 und einem O/C-Verhältnis von praktisch Null liegen. Dies ist durch eine nachgeschaltete chemisch-katalysierte Druckhydrierung möglich.

Die Veredlung der Bio-Rohöle wird katalytisch durch hauptsächlich zwei Vorgehensweisen erreicht: durch die Hydrodeoxygenierung (HDO) und das Cracken mit Hilfe von Zeolithen. Das katalytische Cracken erfolgt bei Temperaturen um 350 - 550 °C und je nach Crack-Verfahren unter Umgebungsdruck von 1,4 bar (FCC) bis hin zu hohen Reaktordrücken von 70 - 200 bar (Hydrocracken). Sauerstoff wird dabei in Form von Wasser, CO und CO₂ entfernt [62]. In einem typischen HDO-Prozess wird Sauerstoff als Wasser bei moderateren Temperaturen (200 - 400 °C) in Wasserstoffatmosphäre (Ausgangsdrücke von 10 - 138 bar) unter Verwendung eines heterogenen Katalysators abgeführt [62, 63]. Die katalytische HDO ist im Vergleich zum katalytischen Cracken effektiver in der Entfernung von Sauerstoff und demzufolge effektiver in der Erhöhung

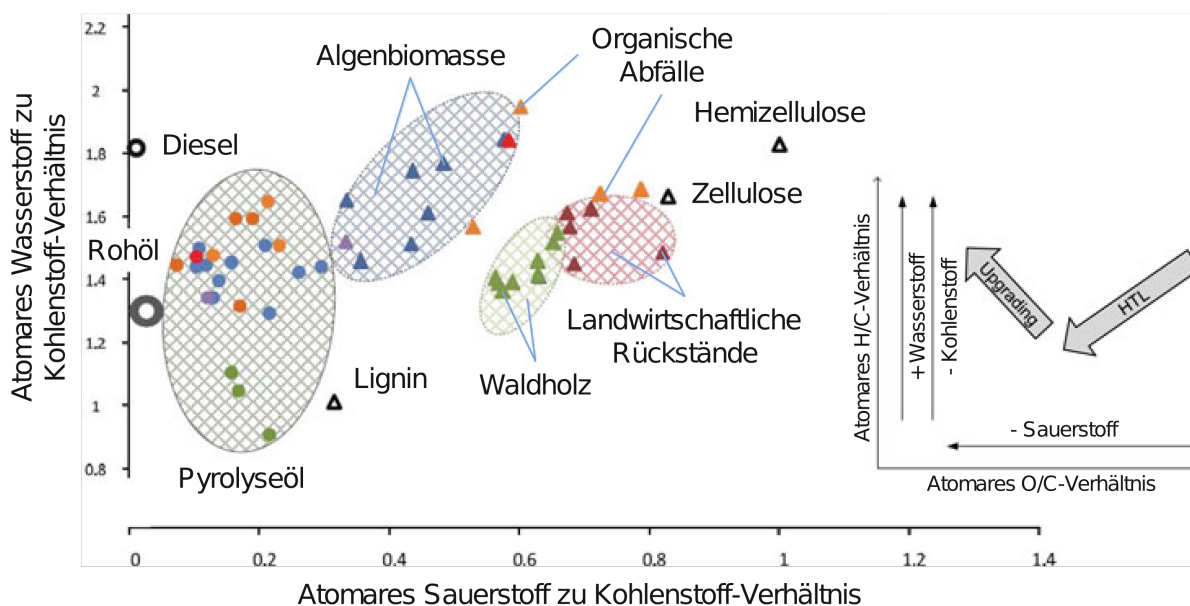


Abbildung 2.4: Einteilung der Bioöle nach ihrem H/C- und O/C-Verhältnis (VAN KREVELEN-Plot) [6]

des Brennwertes. Weiterhin liegen die Eigenschaften des HDO-Öls näher an denen des fossilen Öls [64]. Daher ist die HDO für die Erzeugung von alternativen Kraftstoffen besser geeignet.

Sowohl während der katalytischen HDO als auch beim katalytischen Cracken laufen – aufgrund der Vielzahl an Verbindungen im Ausgangsmaterial – eine Reihe an klassischen Reaktionen ab, die in Abbildung 2.5 zusammengefasst sind.

Um weiterhin die bestehende Infrastruktur in Erdölraffinerien optimal zu nutzen, wird eine Bio-Rohölqualität mit einem möglichst minimalen Veredlungsaufwand angestrebt, die eine simultane Verarbeitung des Bioöls mit den Erdölschnitten erlaubt, beispielsweise in einem FCC-Prozess. Folglich ist keine totale Deoxygenierung erforderlich [4, 24, 25, 28–32].

Katalytische Hydrodeoxygenierung Durch die Art des Katalysators, Reaktortyps sowie Reaktionstemperatur, -druck und -zeit ist die katalytische Hydrodeoxygenierung beeinflussbar. Ein hoher Wasserstoffdruck gewährleistet eine höhere Löslichkeit im Öl und folglich eine hohe Verfügbarkeit in Katalysatornähe. Längere Reaktionszeiten und höhere Temperaturen steigern die Entfernung des Sauerstoffanteils, wobei zu hohe Temperaturen (ab 340 °C) neben der Deoxygenierung die Koksbildung fördern [64].

Wegen der Vielzahl an Verbindungen und Reaktionswegen wird die Bewertung der katalytischen Veredlung erschwert und daher durch Untersuchungen an Modellverbindungen vereinfacht. Diese erlauben gezielte Untersuchungen zur Spaltung bestimmter Bindungen im Lignin und zur Reaktivität bestimmter funktioneller Gruppen unter kinetischen und thermodynamischen Gesichtspunkten. Gewählt werden die im Bio-Rohöl am häufigsten vorkommenden und am schwersten zu deoxygenierenden Verbindungen, wie Phenol, Guajacol oder Anisol. Dimere Modellverbindungen mit typischen Bindungsarten im Lignin, wie die β -O-4-Etherbindung, werden ebenfalls für mechanistische Untersuchungen verwendet [51, 65, 66].

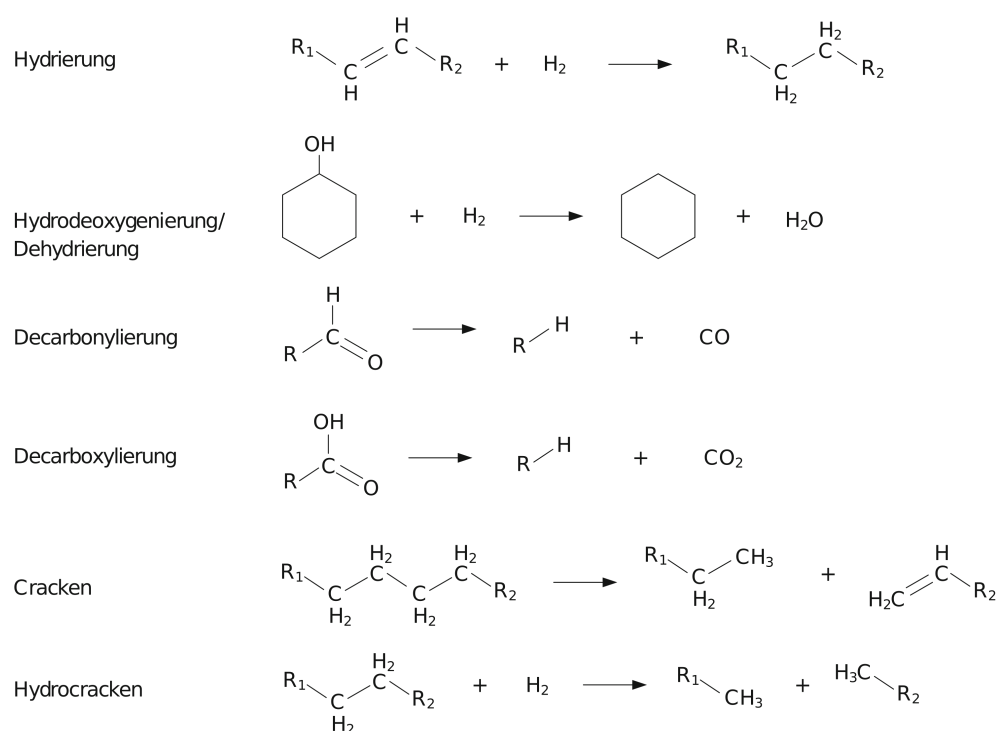


Abbildung 2.5: Reaktionen, die bei der Veredlung von Bioölen stattfinden [6]

2.3. Katalysatoren für die Veredlung von Bio-Rohölen

Die zu veredelnden Rohöle setzen sich aus einer Vielzahl von Substanzen mit unterschiedlichen Funktionalitäten zusammen. Infolgedessen ergeben sich umfangreiche Anforderungen an den Katalysator [66]. Zunächst sollte der Katalysator vielseitig genug sein, um auf die verschiedenen Funktionalitäten anzusprechen und dabei selektiv die C–O-Bindungen zu brechen. Dann ist es unabdingbar, dass der Katalysator hydrothermal stabil ist und auch gegen andere im Ausgangsmaterial enthaltene Verunreinigung wie Schwefel resistent ist. Weiterhin ist eine Anforderung an jeden neu zu entwickelnden Katalysator, die Kosten gering zu halten. Im Zuge dessen sollte der Katalysator mit wenig Aufwand kostengünstig produzierbar sowie leicht regenerierbar bzw. ersetzbar sein [63, 67, 68].

Um eine gute Verteilung der aktiven Komponente des Katalysators zu ermöglichen, werden üblicherweise Trägermaterialien mit einer großen Oberfläche verwendet. Diese Träger können ebenfalls eine katalytische Funktion erfüllen und begünstigen bei der richtigen Wahl die katalytische Wirkung der eigentlichen Aktivkomponente [31, 69].

2.3.1. Hydrieraktive Metalle

Übergangsmetall-Sulfide/-Oxide

Gemäß den oben genannten Anforderungen wurden zuerst Katalysatoren für die HDO von Bio-Rohölen untersucht, die bereits in der Industrie in ähnlichen Prozessen etabliert sind. Dazu zählen die lange bekannten, mit Nickel oder Kobalt dotierten Molybdän-Katalysatoren auf Aluminiumoxid (CoMoS_2 und NiMoS_2) für die Tiefenentschwefelung von Raffinerieprodukten, die sog. HDS-Katalysatoren (Hydrodesulfurierung) [70, 71]. Sie sind sowohl für die HDS als auch für die HDO

katalytisch aktiv [64]. Untersuchungen mit Phosphor als Additiv haben ebenfalls Verbesserungen in den Katalysatoreigenschaften bestätigt, weil die Dispersität des Molybdäns erhöht wird und die Anzahl der Säurezentren steigt. Weniger Bildung von Koks sowie eine bessere Deoxygenierung resultieren daraus. Ein großer Nachteil dieser Katalysatoren ist, dass sie nur in einer Umgebung mit Schwefel (H_2S) effektiv funktionieren, um die aktive Spezies des Katalysators vor dessen Oxidation zu bewahren [72, 73]. Da Biomasse keinen Schwefel oder nur in sehr geringen Spuren enthält, ist bei der HDO derselben eine Zufuhr von Schwefel in Form von H_2S oder eines Thiols zum Edukt unabdingbar. Folglich verbleiben Spuren von Schwefel im Produkt [28]. Ein weiterer Nachteil besteht in der schnellen Deaktivierung dieser Katalysatoren bei Anwesenheit von Wasser, das jedoch unausweichlich während der HDO entsteht. Demzufolge sind diese HDS-Katalysatoren nicht die erste Wahl in der HDO von Bio-Rohölen [74, 75].

Metallphosphide

Obwohl der Anwendungsbereich der typischen HDS-Katalysatoren begrenzt ist, wurden Katalysatoren aus Metallphosphiden wegen der positiven Eigenschaften des Additivs Phosphor ebenfalls als geeignete HDO-Katalysatoren für Bioöle eingeordnet. Untersuchungen belegen hohe Aktivität in der Deoxygenierung, jedoch mit rascher Verkokung. Weiterhin ist ihre Herstellung zu aufwendig, so dass ihre Verwendung als HDO-Katalysator aus ökonomischer Sicht ungeeignet ist [28, 76, 77].

Edelmetalle

Eine weitere Alternative zu den typischen HDS-Katalysatoren ist die Verwendung von Edelmetallen als aktive Katalysatorkomponente. Diese aktivieren hervorragend molekularen Wasserstoff, indem sie ihn an ihrer Metalloberfläche zu atomarem Wasserstoff spalten und somit die Reaktionen mit Reaktanden erleichtern [73]. Studien von Edelmetallen auf verschiedenen Trägern wurden von VENDERBOSCH (Ru/C) in Zusammenarbeit mit WILDSCHUT (Ru/C, Ru/ TiO_2 , Ru/ Al_2O_3 , Pd/C und Pt/C) und ADRIYANTI (Pt, Pd und Rh auf ZrO_2) sowie von ELLIOTT (Pd/C) vorangetrieben [78–81]. In Abbildung 2.6 ist der HDO-Mechanismus mit Übergangsmetallkatalysatoren veranschaulicht. Im Vergleich zu den traditionellen HDS-Katalysatoren weisen die Edelmetall-Katalysatoren (Rh, Ru, Pd und Pt) eine höhere katalytische Aktivität auf. Dennoch liegt die Herausforderung dieser Edelmetall-Katalysatoren in ihrer Verfügbarkeit, den hohen Kosten und der rapiden Deaktivierung durch Spuren von Katalysatorgiften wie Schwefel. Diese Katalysatoren sind daher unattraktiv für Hydrierprozesse [72].

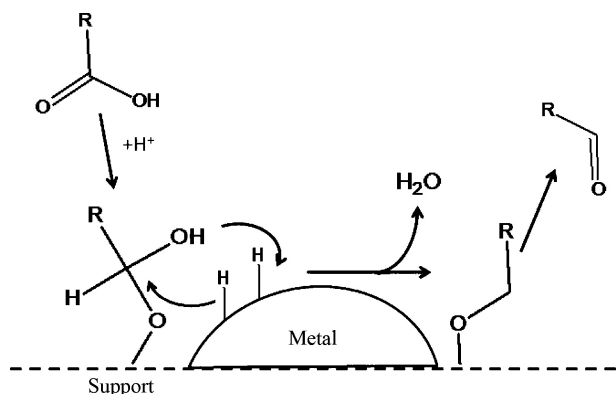


Abbildung 2.6: HDO-Mechanismus mit Übergangsmetallkatalysatoren [64]

Wegen der hohen Leistung der Edelmetallkatalysatoren konnten sich preiswertere Alternativen bisher schwer durchsetzen. Einige Untersuchungen verfolgten daher zunächst das Ziel, bimetallische Edelmetallkatalysatoren zu entwickeln, beispielsweise mit Nickel (Rh-Ni [82] oder Ni-Au [83]). Diese bimetallischen Katalysatoren liefern bessere Ergebnisse als ihre monometallischen Pendanten in der Veredlung von Bio-Rohölen. Sie besitzen jedoch durch den Edelmetallanteil immer noch die genannten Nachteile [46].

Unedle Übergangsmetalle

Edelmetallfreie HDO-Katalysatoren basieren meist auf Nickel, welches aufgrund seiner guten Aktivität und niedrigen Kosten als Hydrierkatalysator eingesetzt wird [82]. Nickelhaltige Katalysatoren zeigen hohe Aktivität, jedoch mit relativ schneller Deaktivierung durch Koksbildung und Auslaugen des aktiven Metalls [84]. Intensive kinetische Untersuchungen zu nickelhaltigen Katalysatoren wurden in der Arbeitsgruppe LERCHER mit dem Resultat durchgeführt, dass die Umsetzung von Phenol über Zeolith-geträgerten Ni-Katalysatoren im Allgemeinen mit der Hydrierung des Phenols auf den Metallzentren beginnt. Daraufhin wird das Intermediat Cyclohexanol durch die Säurefunktion des Zeolithen dehydratisiert, gefolgt vom geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Hydrierung von Cyclohexen. In Abbildung 2.7 ist die Reaktionssequenz veranschaulicht [85–90].

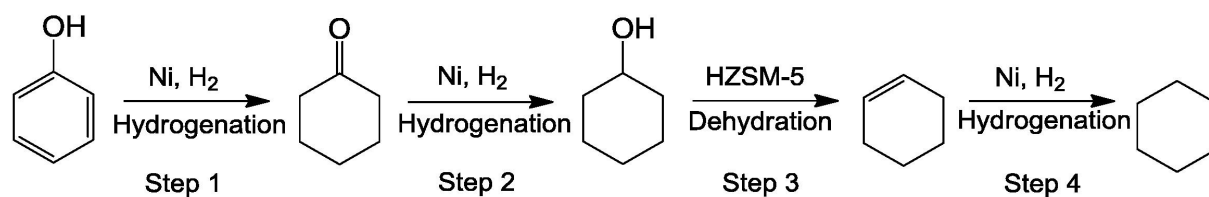


Abbildung 2.7: Reaktionssequenz in der HDO von Phenol zu Cyclohexan mit geträgertem Ni-Katalysator (Ni/H-ZSM-5) [87]

Promotoren wie Kupfer konnten die Katalysatoreffektivität in der Veredlung von Pyrolyseöl steigern im Vergleich zum monometallischen Nickel. Dies ist auf die bessere Verteilung des Nickels auf dem Träger in Anwesenheit von Kupfer zurückzuführen [91, 92]. Untersuchungen von Ni-W-Katalysatoren auf Kohlenstoff in HDO-Reaktionen mit der Modellverbindung Phenol wurden von ECHEANDIA durchgeführt. Der Promotor Wolfram bewirkt mit Nickel einen synergetischen Effekt, der in einer verzögerten Katalysatordeaktivierung resultiert [93, 94]. Jüngste Untersuchungen zu bimetallischen Ni-Co-Katalysatoren in der Arbeitsgruppe MARTIN belegen ebenfalls einen synergetischen Effekt zwischen Kobalt und Nickel, der sich in einem höheren Deoxygenierungsgrad (DOD) im Vergleich zum monometallischen Nickel-Katalysator widerspiegelt. Erklärt wird dies durch die Legierungsbildung von Nickel und Kobalt, die zur Stabilisierung und verbesserten Verteilung des Nickels auf dem Träger (H-ZSM-5) führt [95–97].

Eisenhaltige Katalysatoren sind ebenfalls in der Lage, Wasserstoff zu aktivieren [73, 98]. Zahlreiche Studien wurden jedoch fast ausschließlich in der Gasphase durchgeführt (Details siehe Ref. [63]). Dabei ist Fe/SiO_2 [98] in der HDO von Guajakol als repräsentative Modellverbindung am besten erforscht. Als universaler Katalysator für die Gasphasen-HDO von Bioölen wurde von LENG ein bimetallischer Ni-Fe-Katalysator auf Al_2O_3 vorgeschlagen, der den Bruch der C–O-Bindung gegenüber der C–C-Bindung bevorzugt [99]. Das oxophile Eisen im Ni-Fe-Katalysator fördert die Hydrogenierung der C=O-Gruppe, weil es den Sauerstoff der Carbonylgruppen effektiv fixiert. Zudem unterdrückt ein bimetallischer Ni-Fe-Katalysator die Ringsättigung oder Ringöffnungsre-

aktion der Benzolstruktur im Vergleich zu den edelmetallhaltigen Katalysatoren (Ru/C, Pd/C) [100, 101]. Durch eine Oxidation der aktiven Phase des Eisen-Katalysators in Anwesenheit von Wasser erfolgt eine schnelle Deaktivierung. Dies ist der limitierende Grund für eine industrielle Verwendung von eisenhaltigen Katalysatoren in HDO-Reaktionen [63, 102]. Jüngste Untersuchungen von Ni-Fe/HBEA in der HDO mit Phenol im Wässrigen belegen prinzipiell die Eignung von Fe-Ni-Katalysatoren, die ebenfalls auf die verbesserte Dispersität des Nickels in Gegenwart von Eisen beruht [103].

Im Allgemeinen sind Übergangsmetall-Katalysatoren offenkundige Alternativen zu den HDS- oder Edelmetall-Katalysatoren, bedürfen jedoch noch weiterer Entwicklung, um ihr volles Potential in der Hydrodeoxygenierung von Bioölen auszuschöpfen. In Tabelle 2.2 sind die genannten Katalysatoren in der HDO von Bioölen oder repräsentativen Modellverbindungen für Batch-Experimente zusammengetragen. Katalysatoren für HDO-Experimente mit kontinuierlicher Reaktionsführung sind im Anhang in Tabelle A.1 zusammengefasst. Weitere Details zu den HDO-Ergebnissen sind den Jeweiligen Referenzen zu entnehmen bzw. in der entsprechenden Übersichtsliteratur [4, 29, 30, 32, 63, 64] genannt.

Tabelle 2.2: Zusammenfassung zur katalytischen HDO von Bioölen und repräsentativen Modellverbindungen als Batch-Prozess

Katalysator	Trägermaterial	Edukt	Temp. [°C]	Druck [bar]	Rkt. Zeit [h]	Ref.
Sulfide oder Oxide:						
MoS ₂	ohne, C	Gua, Cre,	320-370	28, 44	6	[104, 105]
NiMoS ₂	ohne, Al ₂ O ₃	Ph, Gua, Cat, Syr	127-450	28, 50, 70	1, 3	[106–110]
NiMoS, CoMoS	Al ₂ O ₃	Bioöl	350	200	4	[80]
CoMoS ₂	ohne, Al ₂ O ₃	Gua, Ph, Ani, Cre	300-400	50-80	1-5	[75, 108–111]
Edelmetalle:						
Pt	TiO ₂ , CeO ₂ , ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , C, H-ZSM-5, HBEA, MCM-48	Gua, Phen, Syr	100-300	40, 50, 80	1-6	[75, 112–115]
Rh	ohne, ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , HBEA	Gua, PhOPh, Phen	127-327	40, 50, 80	1-5	[75, 108, 115, 116]
Ru	C, ZrO ₂ , SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , HBEA, H-ZSM-5, MOR	2MCH, Gua, PhOPh, Phen	100-300	40, 69, 80	1-5	[75, 115, 117]
Ru	C, ZrO ₂ , Al ₂ O ₃	Bioöl	350	200	4	[80]
Pd	C+H ₃ PO ₄ , H-ZSM-5, C+H-ZSM-5, HBEA, ZrO ₂	Ph, Gua, Ani, Cat, Eug, PhOPh, Phen	120-300	20, 40, 50, 80	0,5-5	[75, 85, 115, 118–120]
Pd	C	Bioöl	350	200	4	[80]

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 2.2 – Fortsetzung

Katalysator	Trägermaterial	Edukt	Temp. [°C]	Druck [bar]	Rkt. Zeit [h]	Ref.
Edelmetallfreie Übergangsmetalle:						
MoO ₃ , MoO ₂ , Mo ₂ N, Mo ₂ C	ohne, C	Gua	300-375	50, 55	1-6	[111, 121–124]
Ni	SiO ₂ , SiO ₂ -ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , SBA-15, ZSM-5, ZSM-5/Al ₂ O ₃	Gua, Ph, Ani, Bioöl, Phen (+Dimere)	160-340	5-30, 40, 50, 170	1-5	[86, 87, 125–130]
Ni-Cu	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , SiO ₂ -ZrO ₂ , CeO ₂ , CeO ₂ -ZrO ₂ , CeO ₂ -ZrO ₂ -La ₂ O ₃	Gua	250-340	50, 170	1-8	[125, 126, 131, 132]
Ni-Cu	SiO ₂ , Ca ₂ O ₃ , ZrO ₃	Pyrolyseöl	150, 350	200	1, 3	[92]
Ni-Co, Ni, Co	H-ZSM-5, HBEA, SBA-15	Ph, Ani, Bioöl	220, 250, 300	35, 50, 60	2-5	[95, 96, 133, 134]
Ni-Co, Ni	H-ZSM-5, HBEA, H-Y, ZrO ₂	Pyrolyseöl	250-320	40-60	2-6	[135]
Ni-Fe, Ni, Fe	HBEA, H-ZSM-5	Ph, Bioöl, Ph+Gua+Cre	220-340	6, 11, 16	4-5	[103, 136]
Fe	SiO ₂	Bioöl	290	30	1-6	[137]

Temp. = Temperatur; Rkt. = Reaktion; Ref. = Referenz; 2MCH = 2-Methyl-Cyclohexanol;
 Ani = Anisol; Cat = *o*-Catechol; Cre = *p*-Cresol; Eug = Eugenol; Gua = Guajacol; Ph = Phenol;
 Phen = monomere Phenol-Derivate; PhOPh = Diphenylether; Syr = Syringol

2.3.2. Zeolithe und ihre Funktion als Trägermaterial

Die Auswahl des Trägermaterials ist ein wichtiger Aspekt im Katalysatordesign [72]. Dabei ist die Hauptaufgabe des Trägers, die aktive katalytische Spezies zu stabilisieren und gleichzeitig fein zu verteilen [28, 65]. Zumeist werden Aluminiumoxid (Al₂O₃), Siliziumdioxid (SiO₂), Kohlenstoff (C), Zirkoniumdioxid (ZrO₂), Titandioxid (TiO₂) und Cerdioxid (CeO₂) als Trägermaterial in der Katalyse verwendet, wobei Al₂O₃ das am weitesten verbreitete Trägermaterial für die Veredlung von fossilen Rohölen ist und auf die HDO-Katalysatoren für Bioöle übertragen wurde. Aufgrund der Empfindlichkeit des Al₂O₃ gegenüber Wasser wurden jedoch die bereits genannten Metalloxide als alternative Trägermaterialien untersucht [28, 72].

Eine weitere Klasse von bedeutenden Trägermaterialien sind Zeolithe, die ihren Durchbruch als FCC-Katalysatoren in der Industrie in den 1960ern fanden [138]. FCC steht für den bedeutenden Stoffumwandlungsprozess in der erdölverarbeitenden Industrie, um hoch siedende Rohölfractionen zu spezifischen Fertigprodukten (z. B. Benzin) zu veredeln [35, 64, 138]. Seither werden Zeolithe in vielen industriellen Anwendungen genutzt, wie beispielsweise für selektive Isomerisierungs- und Alkylierungsreaktionen von Kohlenwasserstoffen. Für die Veredlung von Bioölen wurden die Zeolithe als Trägermaterial bzw. Katalysator gleichfalls untersucht [139]. Die umfangreiche Anwendung von Zeolithen fußt in diesem Zusammenhang auf ihren einzigartigen Eigenschaften, die im Folgenden erläutert werden [140].

Struktur

Der Begriff Zeolith wurde bereits 1756 vom schwedischen Mineralogen BARON VON CRONSTEDT geprägt und bedeutet im Griechischen >Siedestein< [141]. Zeolithe sind wasserhaltige Aluminiumsilikate mit einer kristallinen Struktur, aufgebaut aus vernetzten SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern. Die Struktur enthält offene Hohlräume in Form von Kanälen und Käfigen, die mit austauschbaren Wassermolekülen oder Kationen besetzt sind. Zeolithkristalle sind hoch-porös mit genau definierten Mikroporen (0,4 - 1 nm). Die einheitliche Porengröße der Zeolithe bewirkt einen Siebeffekt mit scharfer selektiver Trennung, weshalb sie Anwendung in den sogenannten Molekularsieben finden, aber auch als Adsorber [139, 140].

Es gibt nur eine geringe Anzahl an natürlich vorkommenden Zeolithen, aber einen weiten Bereich an synthetischen Zeolithen, die jedoch auf einer geringen Anzahl von nur 13 Gerüststrukturen aufbauen [139, 141]. Der wichtigste Syntheseweg für Zeolithe ist die Hydrothermalsynthese im alkalischen Milieu [142].

Die meisten industriell genutzten Zeolithe besitzen eine Kristallgröße von ca. 1 μm , was folglich zu einer kleineren externen als internen Oberfläche führt. Dadurch ist die Mehrzahl der aktiven Spezies intern lokalisiert, so dass die katalytische Reaktion in den Mikroporen (Kanäle und/oder Käfige) statt findet [143].

Unter den Zeolithen wurden zahlreiche Untersuchungen mit H-ZSM-5 als Trägermaterial oder Vollkatalysator durchgeführt, da dieses sowohl reich an aziden Zentren ist [64] als auch eine hohe thermale Stabilität, katalytische Aktivität und Formselektivität (Porengröße 0,5 nm) aufweist [144]. In Abbildung 2.8 ist beispielhaft die Struktur des Zeolithen ZSM-5 dargestellt.

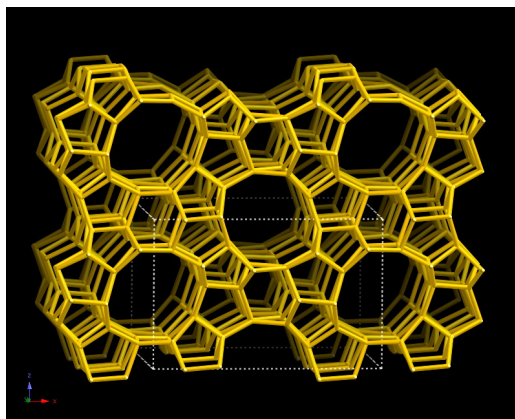


Abbildung 2.8: Die Struktur von ZSM-5 (MFI) [145]. Die Eckpunkte repräsentieren die tetraedisch umgebenen Atome von Silizium oder Aluminium und die Linien zwischen den Eckpunkten sind die Sauerstoffbrückenatome

Eigenschaften der Zeolithe

Eine herausragende Eigenschaft der Zeolithe ist der mögliche Austausch der in den Poren enthaltenen Kationen, die zum Ladungsausgleich der negativ geladenen AlO_4 -Tetraeder im Zeolithen vorhanden sind. Zeolithe werden daher als Ionenaustauscher z. B. in Waschmitteln genutzt. Zudem sind sie thermal und hydrothermal stabil [140, 146].

Die Azidität ist eine weitere bedeutende Eigenschaft von Zeolithen, die auf einer stärkeren Donor-Akzeptor-Wechselwirkung im Vergleich zu amorphen Aluminiumsilikaten beruht [143]. Die sauren Zentren innerhalb der zeolithischen Hohlräume werden für säurekatalysierte organische

Reaktionen eingesetzt, bei denen die C-C-Bindung polarisiert und für die Umwandlungsreaktion zugänglich gemacht wird. Dabei ist die Reaktivität von der Säurestärke sowie von der Lage (Zugänglichkeit) und Umgebung der aktiven Zentren abhängig [146]. Die Veränderung des Si:Al-Verhältnisses ist eine Stellschraube der Azidität, weil die Anzahl der Säurezentren proportional von der Anzahl des Gitteraluminiums abhängt. Zudem beeinflusst die Aluminiumanzahl aufgrund der räumlichen Anordnung die Säurestärke des Zeolithen [146]. Die Azidität wird dabei in zwei Arten von sauren Zentren unterschieden: die protonischen Brønsted-sauren Zentren (BAS) und die Lewis-sauren Zentren (LAS). Die BAS dienen als Protonendonatoren und reagieren unter Abgabe von Oberflächenprotonen zu ihrer konjugierten Base. Sie stehen im direkten Zusammenhang mit der Anzahl der Aluminiumatome im Zeolithgerüst und sind daher mit dem Si:Al-Verhältnis einstellbar. Lewis-saure Zentren fungieren als Oberflächen-Elektronenpaarakzeptoren, die nukleophile Reaktanden binden können. Es ist jedoch nur wenig über die Natur und Struktur von LAS bekannt. Einige Autoren verbinden mit LAS trigonales Aluminium im Gerüst, das durch thermische Dehydroxylierung von ursprünglichen BAS entstanden ist (siehe Abbildung 2.9). Andere Autoren postulieren die Entstehung der LAS durch den bekannten Prozess des Dealuminierens, so dass die LAS sich aus außerstrukturellen (extra framework) Al^{3+} -Spezies ergeben [1, 87, 142].

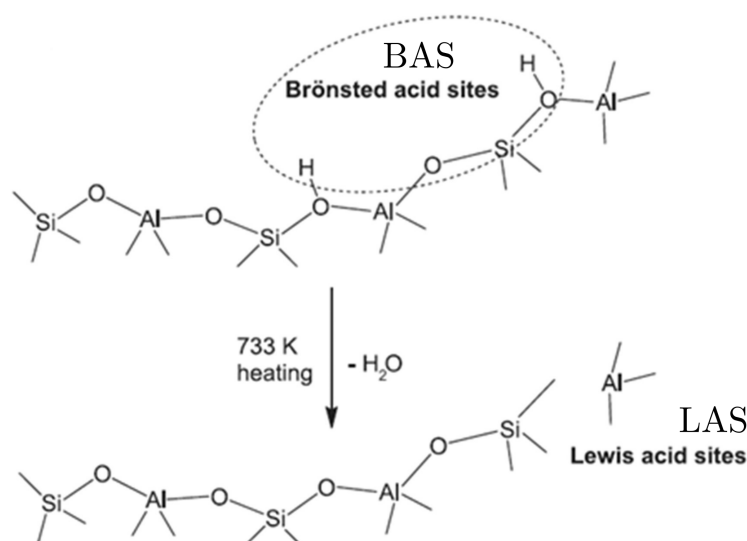


Abbildung 2.9: Umwandlung der Brønsted-sauren Zentren (BAS) in Lewis-saure Zentren (LAS) [87]

Unabhängig von der Art der Reaktion und des Katalysators spielt die Formselektivität von Zeolithen eine bedeutende Rolle. Diese Formselektivität entsteht dadurch, dass die aktiven Zentren hauptsächlich in den Käfigen und/oder Kanälen des Zeolithen, die im Bereich von Moleküldurchmessern liegen, lokalisiert sind. Somit werden alle Reaktionsmerkmale nicht nur durch die aktiven Zentren des Katalysators, sondern auch durch die Form und Größe der Mikroporen und Öffnung sowie durch die Anordnung im Kristall beeinflusst. Bei der Anwendung dieses Zeolithmerkmals in chemischen Reaktionen werden nur bestimmte Spezies einer Stoffgruppe als Produkt erhalten, die aufgrund ihrer sterischen Ansprüche in das Gitter des Zeolithen gelangen. Dieses molekulare Sieben kann folglich sowohl für Reaktanden und Produkte, also auch für gebildete Übergangszustände erfolgen. Zudem bewirkt die Formselektivität eine Begrenzung der Molekülkonzentration innerhalb der Mikroporen. Dies wird in Flüssigphasenreaktion aufgrund der Polarität des Reaktanten, Produkts und Lösungsmittels verkompliziert. Die Porengröße des Zeolithen begrenzt allerdings auch den Stofftransport (Diffusionslimitierung) von makromolekularen Verbindungen, wie sie vornehmlich im Bioölen enthalten sind [142, 143].

Modifizierungen am Zeolithen

Die Diffusionslimitierung hat die Wissenschaftler zur Modifizierung der Zeolithe bewegt. Eine Strategie ist die Modifizierung während der Zeolithsynthese, so dass beispielsweise eine hierarchisch aufgebaute mikro- und mesoporöse Struktur (ugs. mesoporöser Zeolith) entsteht [139]. Eine nachträgliche Einstellung der Materialeigenschaften der Zeolithe kann ebenfalls deren katalytische Leistung steigern. Die Kalzinierung und Dampfbehandlung beispielsweise erhöht die Anzahl Lewis-saurer Zentren wegen des Verlusts der Brønsted-sauren tetraedrischen Al-Spezies. Hoher Wasserdampfdruck und hohe Temperaturen fördern die Hydrolyse von Si–O–Al-Bindungen, was als Dealuminierung bezeichnet wird. Mesoporen werden generiert und die thermische Stabilität wird gesteigert. Die Säurestärke nimmt insgesamt auf Kosten der stärkeren BAS ab, entgegen steigender Anzahl der schwächeren LAS [147, 148]. Die selektive Extraktion von Si-Atomen aus der Zeolithstruktur mittels der Behandlung mit einer Base (typischerweise NaOH) unter kontrollierten Bedingungen, der sogenannten Desilifizierung, erzeugt ebenfalls Mesoporen im Zeolithgerüst [149].

Die Veränderung der Zeolithe mit Metallionen als katalytisch wirksame Zentren führt auf das Gebiet der bifunktionellen Katalyse, bei dem sowohl die sauren als auch die metallischen (redoxaktiven) Zentren im Katalysator wirken. Bifunktionelle Katalysatoren zeigen die Vorteile der Kaskadenreaktionen an einem einzigen Katalysator. Durch das Einbringen von Metallionen in den Zeolithen mittels Ionenaustausch entstehen neue katalytisch aktive Zentren, welche beispielsweise Hydrier- und Dehydrierreaktionen begünstigen, wobei die Formselektivität des Zeolithen unberührt bleibt. Durch den Ionenaustausch werden die im jeweiligen Zeolithen enthaltenen Kationen gegen andere Kationen eingetauscht mittels Flüssigphasenionenaustausch, Festkörperionenaustausch (mechanische Mischung) oder Imprägnierung [142, 143]. Eine isomorphe Substitution des gerüstbildenden Siliziums durch Metallionen verändert ebenfalls die Zeolitheigenschaften. Beispielsweise wird die Zahl der LAS durch Substitution des Si mit Ti, Sn, Zr, Hf, V, Nb und Ta erhöht, die Formselektivität der ZSM-5 nimmt jedoch ab. Außerstrukturelles Al, Ga und Zn erhöht ebenfalls die LAS [147, 150].

Der Schlüsselschritt in der effektiven Präparation von Zeolithen ist das Einstellen ihrer Eigenschaften (Porengröße, Azidität, spez. Oberfläche), bedarf jedoch noch weiterer Untersuchungen um das volle katalytische Vermögen der Zeolithe auszulasten [64].

2.3.3. Deaktivierung der heterogenen Katalysatoren

In industriellen Prozessen ist die Deaktivierung von heterogenen Katalysatoren eines der größten Probleme, weil sie zu Aktivitäts- und/oder Selektivitätsverlusten führt. Unterschiedliche Faktoren wie die Vergiftung, Ablagerung auf der Oberfläche (Fouling), Sinterung oder der Verlust von Aktivkomponenten (Auslaugung) verursachen eine Deaktivierung (Alterung) [72, 74, 88, 151]. Mehrere dieser Ursachen wirken meistens gleichzeitig in industriellen Prozessen, vor allem in Raffinerien, bei denen das Ausgangsmaterial aus mehreren Reaktanden zusammengesetzt ist. Zudem werden diese Deaktivierungserscheinungen an bifunktionellen Katalysatoren noch komplizierter, weil diese die beiden aktiven Spezies des Katalysators jeweils unterschiedlich beeinflussen können [143]. Im Folgenden wird kurz auf die bedeutendsten Deaktivierungsmöglichkeiten eingegangen.

Vergiftung und Inhibierung

Katalysatorgifte wie S, Se, N, P, As oder Halogene binden irreversibel an die aktiven Zentren des Katalysators (Vergiftung). Im Gegensatz dazu blockieren Edukte, Zwischen-, Neben- oder Zielprodukte reversibel die aktiven Zentren (Inhibierung) [74, 151]. Als Verunreinigung sind Stickstoff

und Schwefel im Bioöl enthalten. Durch die starke Chemisorption von Schwefelverbindungen vergiften diese besonders edelmetallhaltige Katalysatoren [79]. Die Tragweite des Vergiftungseffektes hängt von der relativen Stärke der Chemisorption der Spezies und von der Art des Reaktanden ab [143]. Das während der HDO von Bioölen entstehende Wasser verursacht bei einigen Katalysatoren eine Deaktivierung aufgrund von Oxidationen der aktiven Phase, z. B. von Phosphiden in Phosphate oder der Bildung von Nickelsulfatschichten im NiMoS-Katalysator [152–154] sowie der Umformung des Trägermaterials Al_2O_3 in Böhmit ($\text{AlO}(\text{OH})$) [155].

Die Ablagerungen von polymeren Substanzen (Koks) oder Kohlenstoff auf der Oberfläche des Katalysators sind ein besonderes Problem in der HDO von Bioölen, weil Sauerstoff entfernt wird und ein Kettenaufbau erfolgt. Diese führen zur Bedeckung der katalytischen Zentren und zur Verengung oder zum Verschluss der Katalysatorporen, was wiederum Adsorptionsvorgänge an der Katalysatoroberfläche einschränkt bzw. komplett unterbindet [74, 88, 151]. In der Veredlung von Bioölen zeigen Katalysatoren mit angemessener Porengröße geringere Empfindlichkeit gegenüber Porenblockierung durch Koksablagerungen [156]. Katalysatoren mit moderater Azidität lindern ebenfalls das Fouling, wohingegen Katalysatoren mit starken Brønsted-sauren Zentren die Bildung von Carbokationen – den Vorläufern von Koks – favorisieren. Im Gegensatz dazu mindert eine geringere Azidität die säurekatalysierte Hydrogenolyse von Bioölen [64, 157]. Die Bildung von Koks wird durch verschiedene Katalysatortypen in folgender Reihenfolge verstärkt: bimetallische Katalysatoren < monometallische Edelmetall-Katalysatoren < sulfurierte Übergangsmetall-Katalysatoren (CoMoS) < Al_2O_3 [65, 88]. Weiterhin haben Untersuchungen gezeigt, dass ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie Olefine und Aromaten aufgrund ihrer erhöhten Reaktivität zu einer erhöhten Koksbildung neigen. Die Struktur von sauerstoffhaltigen Reaktanden, die auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert werden, hat ebenfalls einen Einfluss auf das Fouling. So tendieren Lignin-stämmige Verbindungen mit mehr als einem Sauerstoffatom (Guajacol, Catechol etc.) eher zur vermehrten Koksbildung durch Polymerisationsreaktionen als solche mit nur einer Sauerstofffunktion [104, 110, 158, 159].

Leaching

Deaktivierungserscheinungen durch das Auslaugen (Leaching) aktiver Komponenten werden meist durch Einwirkung des Lösungsmittels oder durch chemische Reaktionen verursacht. Im Resultat werden diese Komponenten vom Katalysatorträger abgelöst und gehen in die Flüssigphase über. Durch Zuführen der ausgelaugten Komponente kann in den meisten Fällen der Katalysator regeneriert werden [143].

Sinterung

Sinterung ist eine chemische oder strukturelle Veränderung des Katalysators, die durch hohe Temperaturen und Anwesenheit von Wasser beschleunigt wird. Wegen der thermischen Energie sind sehr kleine Partikel der Aktivkomponente auf der Katalysatoroberfläche beweglich, agglomerieren und verringern somit die katalytisch aktive Oberfläche. Trägermaterialien sind ebenfalls betroffen, so dass sich ihre Morphologie verändert. Zeolith-haltige Katalysatoren erleiden beispielsweise eine Dealuminierung und einen Zusammenbruch des Zeolithgerüsts bei höheren Temperaturen und in Anwesenheit von Wasserdampf. Von der Sinterung sind vor allem edelmetallhaltige Katalysatoren betroffen, die wiederum weniger anfällig gegen Verkokung sind als beispielsweise nickelhaltige Katalysatoren [65, 92, 143].

Weitere Auswirkungen der Prozessführung auf die Katalysatorleistung

Die Prozessführung bei der HDO spielt eine wichtige Rolle in der Alterung eines heterogenen Katalysators. Sowohl Änderungen der Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck, pH-Wert, Konzentrationen, etc.) als auch geeignete Regenerierungsmöglichkeiten tragen zur Verlängerung der Standzeit von Katalysatoren bei [143, 151]. In einer diskontinuierlichen Reaktionsführung minimiert beispielsweise die Erhöhung des Wasserstoffdrucks die Koksbildung, wohingegen lange Reaktionszeiten das Gegenteil bewirken. Eine hohe Temperatur trägt zur vermehrten Koksbildung und Sinterung bei [32, 74, 78, 156, 160, 161].

Um zugleich die Prozesskosten niedrig zu halten, wurden Möglichkeiten der Regenerierung bereits deaktivierter Katalysatoren entwickelt, die meist auf der Oxidation der Koksablagerung im Luftstrom bei 350–600 °C beruht. Dazu werden zunächst die anhaftenden organischen Verbindungen vom Katalysator abgewaschen, dann der getrocknete Katalysator in Sauerstoffatmosphäre kalziniert und daraufhin im Wasserstoffstrom reduziert [144]. Viele Untersuchungen belegen, dass die meisten Katalysatoren nach der Regenerierung nur unter geringen Aktivitätsverlusten leiden. Bis zu vier Regenerierungszyklen sind z. B. für NiFe/HBEA [103] oder NiCu/ZrO₂-SiO₂ [127] möglich. Dies geht jedoch einher mit einer veränderten Leistungsfähigkeit, wie beispielsweise einer schnelleren Verkokung im Vergleich zum frischen Katalysator (Pt/MFI-90) [162].

Hydrodeoxygenierungen von Bioölen in Gegenwart von anderen Lösungsmitteln wurden ebenfalls untersucht. Im Allgemeinen haben sie die Aufgabe, die Beschränkung des Massentransfers zu reduzieren und die Hydrogenierung zu beschleunigen, das Lignin zu verdünnen und die Polymerisation unter hohen Temperaturen zu vermeiden. Protische Lösungsmittel wie Ethanol, Butanol, Aceton, Ether und Tetralin begünstigen die HDO-Reaktionen, indem sie vorwiegend die Verkokung reduzieren, aber auch die Bioölqualität steigern (C/H-Verhältnis) und das Bio-Rohöl stabilisieren [43, 144].

Da jedoch Wasser in der HDO-Reaktion unausweichlich entsteht bzw. im Ausgangsmaterial enthalten ist, wurde die Eignung von Wasser als Lösungsmittel in der HDO von Bioölen fast ausschließlich untersucht. Wasser ist sowohl ein gutes Dispersionsmittel für das Rohöl, als auch für die deoxygenierten Produkte und verringert die Viskosität des Bioöls [85, 92, 163]. Darüber hinaus verbessert die Anwesenheit von Wasser die selektive Hydrogenierung. Abhängig vom Gleichgewicht der Reaktionsprodukte ist Wasser förderlich oder hinderlich in der Dehydratisierung von bestimmten Sauerstoffverbindungen [65]. Unter Berücksichtigung des destruktiven Effekts auf einige Katalysatortypen (Phosphide oder klassische HDS-Katalysatoren) wurde die Eignung von Edelmetall-Katalysatoren (Pt/C, Ru/C, Ru/H-ZSM-5, Pd/C, Pd/H-ZSM-5) [85, 112, 118, 119, 163–165] und Übergangsmetall-Katalysatoren (Ni/SiO₂, Ni/H-ZSM-5, NiCu/H-ZSM-5, NiCu/HBEA, NiCo/H-ZSM-5, NiCo/HBEA, NiFe/HBEA) [95–97, 103, 166–168] demonstriert.

Deaktivierung der Katalysatoren hat viele Ursachen, daher bleibt das Design von aktiven und stabilen Katalysatoren unter milden Reaktionsbedingungen bis heute eine große Herausforderung [30].

3. Zielsetzung

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen eines EU-Projektes von WoodWisdom-Net (Förderkennzeichen: 22005914 bzw. 14NR059 und Laufzeit: 01.07.2014 bis 30.06.2017) mit dem Thema: „Flüssige Brennstoffe aus Lignin durch hydrothermale Verflüssigung und Deoxygenierung (LIGNOHTL)“ am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. mit dem Schwerpunkt der Entwicklung und Erprobung von Katalysatoren durchgeführt. Hauptziel des Projekts war die Nutzung von biomassestämmigem Kohlenstoff, besonders von ligninhaltiger Schwarzlauge aus der Zellstoffherstellung, zur Erzeugung von Kraftstoffen. Es war geplant, solche hochpolymeren Rohstoffe durch sinnvolle Kombination von chemischen Verfahrensschritten zu spalten, ihren Sauerstoffgehalt zu verringern und sie letztendlich in Kraftstoffe umzuwandeln. Eine Projektskizze mit den angestrebten Verfahrensstufen ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

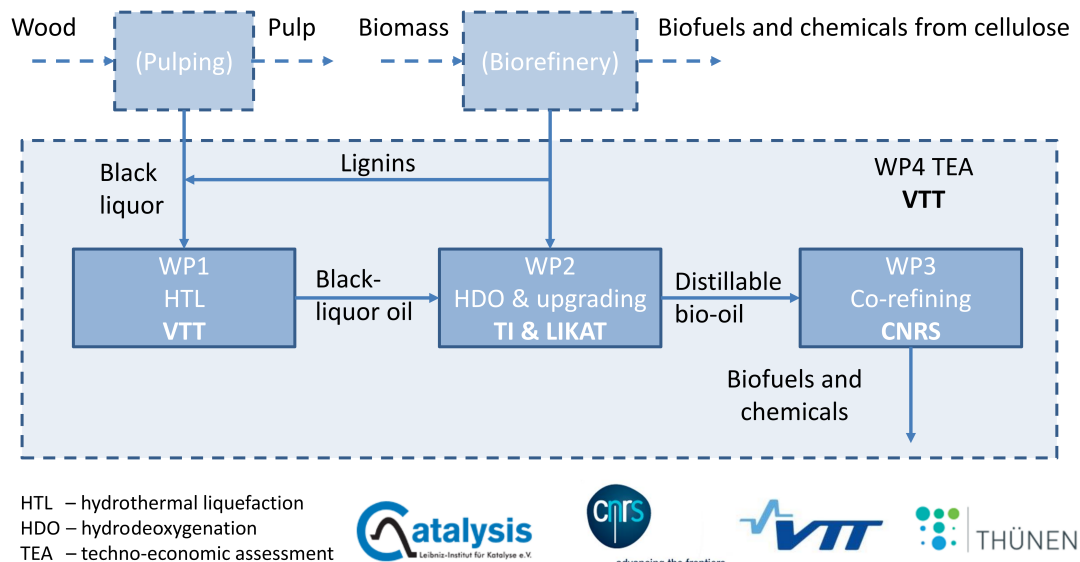


Abbildung 3.1: Vereinfachte Verfahrensschritte im LIGNOHTL-Projekt [169]

Am Projekt waren die vier Projektpartner VTT (Technical Research Centre of Finland, Espoo), LIKAT (Leibniz-Institut für Katalyse e.V., Rostock) und TI (Johann Heinrich von Thünen-Institut, Hamburg) sowie CNRS-IRCE (Le Centre national de la recherche scientifique - Institut de recherche de catalyse et l'environnement, Lyon) beteiligt.

Im ersten Teilvorhaben (WP1) sollten die finnischen Partner VTT mittels hydrothormaler Verflüssigung (HTL) von Schwarzlauge (Black Liquor) ein HTL-Öl erzeugen. Dabei wird Schwarzlauge von Papiermühlen optional mit Lignin-Zusatz aus Bioraffinerien eingesetzt. Nach der Identifizierung optimaler Parameter des HTL-Prozesses für eine hohe Produktqualität wird die hydrothermal vorbehandelte Schwarzlauge (Black liquor oil) von VTT für die nächsten Teilschritte zur Verfügung gestellt. Dieses HTL-Öl soll im zweiten Teilvorhaben (WP2) in enger Kooperation von LIKAT und TI katalytisch veredelt werden. Durch die Hydrodeoxygenierung (HDO) wird unter Verwendung von Katalysatoren mittels Wasserstoffzusatz der gebundene Sauerstoff

entfernt. Die Arbeitsziele des LIKAT fokussieren sich vor allem auf Katalysatorsynthesen zur HDO-Applikation, physikalisch-chemische und spektroskopische Charakterisierung der Katalysatoren sowie eine übersichtsartige katalytische Bestimmung der Materialien (Katalyseschnelltests) auf ihre Eignung in der HDO. Die TI-Partner optimieren die Prozessparameter der katalytischen HDO des HTL-Öls und führten zudem kontinuierliche Tests in einer existierenden CLC-Anlage durch.

Abschließend wird das sauerstoffabgereicherte Produkt (destillierbares Bioöl) im dritten Teilvorhaben (WP3) vom französischen Partner IRCE gemeinsam mit einem fossilen Rohstoff umgesetzt. Dabei wird dessen Eignung für das Co-processing im FCC-Prozess mit konventionellen, petrostämmigen Einsatzstoffen (VGO) überprüft. Zudem soll der gesamte Prozess im Teilvorhaben WP4 mit Hilfe techno-ökonomischer Analyse (TEA) durch VTT bewertet werden [169, 170].

Ein besonders innovativer Ansatz des Projektvorhabens besteht darin, die Schwarzlauge als Lösemittel für ligninreiche Rückstände aus Bioraffinerieprozessen zu nutzen. Diese zusätzliche Einbringung ligninhaltiger Rohstoffe erhöht die Ausgangskonzentration und Ausbeute im LIGNO HTL-Prozess und wirkt sich positiv auf die anderen Bioraffinerieverfahren aus. Die erhöhte Wertschöpfung des Lignins leistet somit einen wichtigen Beitrag zur Wirtschaftlichkeit [171].

Im Rahmen dieser Arbeit soll die Entwicklung, Optimierung und Charakterisierung von Katalysatoren für die Hydrodeoxygenierung von Lignin-stämmigen Ausgangsmaterialien, besonders von vorbehandelter ligninhaltiger Schwarzlauge, durchgeführt werden.

Als Ausgangspunkt und Referenz für die Entwicklung neuer Katalysatoren dienten die Forschungsarbeiten von T. M. HUYNH [68], der im Rahmen seiner Dissertation erfolgreich die Hydrodeoxygenierung von Bioöl mit einem im LIKAT entwickelten Katalysator demonstrierte. Das eingesetzte Bioöl stammte aus einer schnellen Pyrolyse von Holz. Der entwickelte Katalysator besteht aus den Aktivkomponenten Nickel und Kobalt, aufgebracht auf dem sauren Zeolithen H-ZSM-5 als Trägermaterial. Die in dieser Arbeit durchgeführten HDO-Reaktionen beziehen sich hingegen auf weitere ligninhaltige Ausgangsmaterialien, die u.a. durch hydrothermale Verflüssigung erzeugt wurden (siehe Projektskizze in Abbildung 3.1).

Die Entwicklung neuer Katalysatoren wird auf das Screening weiterer Trägermaterialien fokussiert, die im Vergleich zum Referenzmaterial (NiCo/H-ZSM-5) eine porösere Struktur oder unterschiedliche Azidität aufweisen. Dadurch lässt sich u.a. die aus der Literatur bekannte Stofftransportlimitierung des mikroporösen ZSM-5 vermeiden [139, 172, 173]. Untersuchungen einer Alternative zum Zweitmetall Kobalt sind aus ökonomischer Sicht¹ erstrebenswert.

Mittels eines katalytischen Schnelltests unter standardisierten Bedingungen soll der leistungstärkste Katalysator identifiziert und daraufhin weitere Verbesserungen an diesem Katalysator durchgeführt werden. Dies betrifft sowohl die Katalysatorvorbehandlung als auch die Optimierung der Reaktionsparameter. In ergänzenden Tests werden weitere Erkenntnisse zur Stabilität und Wiederverwendbarkeit des Katalysators gesammelt, für dessen Bewertung die typischen physikalisch-chemischen Charakterisierungsmethoden für heterogene Katalysatoren [67] herangezogen werden. Dementsprechend werden Untersuchungen der Oberfläche des Katalysators mittels XPS (Elementzusammensetzung), BET-Methode (Oberflächentextur, spezifische Oberfläche) sowie TEM-EDX und XRD (morphologische und kristallografische Informationen) durchgeführt. Mit Hilfe der TPX sind Oberflächenabsorptionen und -reaktionen der Katalysatoren in Abhängigkeit von der Temperatur möglich, um beispielsweise Aussagen zur Reduzierbarkeit oder Azidität der Katalysatoren zu treffen. Typische Summenparameter wie die Elementzusammensetzung der

¹61 US Dollar je 1 kg Kobalt (fünf Mal teurer als Nickel), Tageskurs vom 04.09.2017 unter www.metalradar.com

gesamten Katalysatorprobe werden durch ICP-OES, AAS und CHNS-Analysator gemessen. Zudem werden spektroskopische Methoden wie die (Kernspinresonanzspektroskopie) ergänzend zur Untersuchung der Reaktionsprodukte angewandt.

Um das Potential des Katalysators in der HDO von Lignin-stämmigen Ausgangsmaterialien zu definieren, wird die Leistungsfähigkeit des Katalysators schrittweise von Modellverbindungen zur realen Biomasse der vorbehandelten Schwarzlauge evaluiert, indem die Komplexität des Ausgangsmaterials gesteigert wird. Aus diesem Grund werden zunächst komplexe Modellverbindungen mit unterschiedlichen Sauerstofffunktionalitäten eingesetzt und daraufhin verschiedene ligninreiche Ausgangsmaterialien, die sich hinsichtlich der Molekülgröße und Reinheit unterscheiden.

Für die ausführliche Evaluierung des Katalysators in der HDO der vorbehandelten Schwarzlauge sind die Identifizierung weiterer potentieller Einflussfaktoren bedeutend, wie der im Edukt enthaltene Schwefel- oder Natriumgehalt sowie der pH-Wert. Diese Einflussfaktoren sind ebenfalls Thema dieser Forschungsarbeit.

4. Experimentelles Vorgehen

In diesem Kapitel wird die experimentelle Vorgehensweise beschrieben. Dazu werden die Herstellung von Ausgangsverbindungen und Katalysatoren genauer dargelegt, die Charakterisierungsmethoden vorgestellt und die Bestimmung der Katalysatoreffektivität erörtert.

4.1. Herstellung von Ausgangsverbindungen

Natriumphenolat

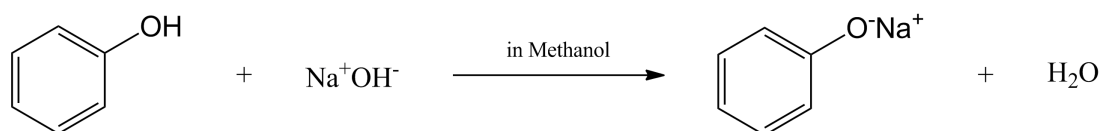


Abbildung 4.1: Reaktionsgleichung zur Herstellung von Natriumphenolat

Natriumphenolat wurde, wie nachfolgend beschrieben, hergestellt [174]. In einem Rundkolben wurden 10,15 g Phenol in 14 ml Methanol gelöst und eine basische Methanollösung aus 4,37 g Natriumhydroxidplättchen und 9,18 g destilliertem Wasser sowie aus 39,96 g Methanol dazu getropft. Die vereinigten Lösungen wurden dann mittels Magnetrührer über Nacht mit 600 rpm durchmischt. Daraufhin wurden Methanol und Wasser mit Hilfe eines Rotationsverdampfers bei 40 °C und 21 mbar entfernt. Die dadurch entstandenen weißen Kristalle (12,32 g, 0,11 mol, 98 % Ausbeute) wurden in 100 ml destilliertem Wasser gelöst und der Natriumgehalt mittels ICP-Analyse bestimmt. Demnach enthält die Lösung eine Natriumkonzentration von $c(\text{Na}) = 21,58 \text{ g/l}$.

2-(2-Methoxyphenoxy)-1-phenylethanon

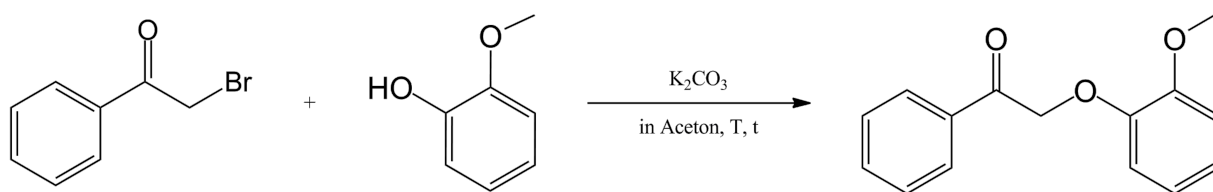


Abbildung 4.2: Reaktionsgleichung zur Herstellung der β -O-4-Modellbindung 2-(2-Methoxyphenoxy)-1-phenylethanon

Die β -O-4-Modellbindung 2-(2-Methoxyphenoxy)-1-phenylethanon wurde gemäß der Literaturquelle [49] wie folgt hergestellt: In einem Rundkoben wurden 24,22 g 2-Brom-1-phenylethanon, 25,30 g Kaliumcarbonat und 400 ml Aceton vorgelegt und kurz verrührt. Dann wurden 19,70 g Guajakol zugetropft. Diese Reaktionsmischung wurde unter Rückfluss bei 85 °C über Nacht gerührt (600 rpm). Danach wurde die gelbliche Reaktionslösung filtriert und das Lösungsmittel Aceton am Rotationsverdampfer eingengt, bis das Produkt auskristallisierte. Dieses wurde mit absolutem Ethanol umkristallisiert. Die farblosen, nadelförmigen Kristalle (8,52 g, 35,2 mmol, 29 %

Ausbeute) wurden anschließend unter Vakuum getrocknet und die Reinheit mittels NMR überprüft. Die verbliebenen unreinen Produktkristalle wurden erneut in Aceton gelöst, filtriert, eingengt, mit Ethanol gewaschen und getrocknet (*Charge 2* = 10,58 g, 43,7 mmol, 36 % Ausbeute und *Charge 3* = 2,72 g, 11,2 mmol, 9 % Ausbeute). Die NMR-Spektren stimmen mit den Spektren der Literatur [49] überein und sind im Anhang A.6 aufgeführt.

4.2. Herstellung und Modifizierung von Trägermaterialien

Herstellung von Silicalit-1

Die Synthese des Zeolith-Analogons Silicalit-1 erfolgte nach Vorgabe der IZA¹, indem 72 g dest. H₂O, 4,3 g (TPA)Br (Tetrapropylammoniumbromid) und 3 g NH₄F verrührt und dann 12 g *Aerosil 300*TM(SiO₂) portionsweise (à 4 g) zur Lösung gegeben wurde. Die gut durchmischte Paste kristallisierte im Autoklav für 60 h bei 200 °C. Daraufhin wurde die gewaschene und getrocknete Probe bei 550 °C für 6 h kalziniert. Es wurden 11 g Silicalit-1 erhalten.

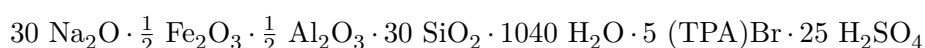
Herstellung von Fe-ZSM-5

Liquid-Ion Exchange

Die Modifizierung von Fe-ZSM-5 erfolgte mittels Ionenaustausch von H-ZSM-5 mit Mohrschem Salz ((NH₄)₂Fe(SO₄)₂ · 6 H₂O) nach der Anleitung von GROEN [175] folgendermaßen: In einer Vorlage wurden 7 g H-ZSM-5 (Si:Al = 15) mit 220 mg Mohrschem Salz versetzt, dazu 100 ml dest. H₂O gegeben und unter Argonatmosphäre über Nacht gerührt (500 rpm). Daraufhin wurde der Zeolith abfiltriert, über Nacht bei 80 °C getrocknet und zuletzt für 2 h bei 600 °C kalziniert (1,5 K/min Heizrate). Laut Elementaranalyse enthält der modifizierte Zeolith mit der Bezeichnung *0,3 Fe-ZSM-5* 0,35 % Fe, 34,91 % Si und 3,24 % Al.

Isomorphe Substitution

Der Austausch von einigen Al-Atomen im ZSM-5 mit Fe erfolgte durch isomorphe Substitution während der hydrothermalen Synthese laut der Vorschrift von ROBSON [176] wie folgt: In einem Autoklav wurden 50 g dest. H₂O, 0,5 g NaAlO₂ und 32 g Na₂SiO₃ · 6 H₂O vorgelegt und gut durchmischt. Die eisenhaltige Lösung, bestehend aus 50 g dest. H₂O, 1 g H₂SO₄ und 32 g Fe(NO₃)₃ · 9 H₂O, wurde langsam unter Rühren zugetropft und dann 6,6 g (TPA)Br dazu gegeben. Dieses Synthesegel besitzt die molare Zusammensetzung:



Die Kristallisation erfolgte unter ständigem Rühren (400 rpm) innerhalb von 80 h bei 170 °C. Die gewaschene und getrocknete Probe wurde bei 550 °C für 5 h kalziniert und ergab 7 g mit der Bezeichnung *3 Fe-ZSM-5*.

¹Quelle: International Zeolite Association (IZA) unter <http://iza.org>

Modifizierungen von ZSM-5

Umwandlung der Na-Form in die H-Form

Für die Überführung des Zeolithen von der Na-Form in die NH_4^+ -Form wurde der kommerziell erhältliche Na-ZSM-5 ($\text{Si}:\text{Al} = 12$) mit NH_4OH versetzt, über Nacht gerührt, dekantiert und mehrfach mit dest. H_2O bis zur pH-Neutralität gewaschen. Diese Prozedur wurde zwei weitere Male wiederholt. Daraufhin wurde der Zeolith (NH_4^+ -Form) im Trockenschrank bei 105°C über Nacht getrocknet und anschließend für 4 h bei 550°C kalziniert ($1,5\text{ K/min}$ Heizrate).

Mesoporöses ZSM-5

Die Bezeichnung mesoporöses ZSM-5 ist definitionsgemäß (laut IUPAC) nicht korrekt. Dieser Term wird jedoch oft in der Literatur verwendet und soll zum Ausdruck bringen, dass im mikroporösen zeolithischen System Bereiche mit Mesoporen existieren.

In Anlehnung an die Synthesevorschriften der Referenzen [119, 149] wurde kommerziell erhältliches Na-ZSM-5 ($\text{Si}:\text{Al} = 15$) mit einer anorganischen Base behandelt, indem in einer Vorlage mit 13,4 g ZSM-5 200 ml Natronlauge ($0,3\text{ mol/l}$) zugegeben und für 4 h bei 40°C gerührt (500 rpm) wurde. Anschließend wurde der Zeolith von dieser Suspension abgetrennt und mehrfach mit dest. H_2O bis zur pH-Neutralität gewaschen. Die Probe wurde daraufhin über Nacht bei 105°C getrocknet und dann für 4 h bei 550°C kalziniert ($1,5\text{ K/min}$ Heizrate). Es wurden 7,32 g modifizierter ZSM-5 (mit der Bezeichnung *meso-ZSM-5*) mit einem $\text{Si}:\text{Al}$ -Verhältnis = 13 erhalten. Die Elementaranalyse lieferte Gehalte von 44,1 % Si, 3,4 % Al und 0,2 % Na.

4.3. Katalysatorpräparation

Die Mehrzahl der Katalysatoren wurde mittels der Imprägnierung (incipient wetness impregnation) synthetisiert. Eine Auflistung der hergestellten Katalysatormaterialien ist im Anhang unter A.2 auf Seite 119 zu finden, in der Abweichungen von der Synthesevorschrift [95] zu jeder Probe vermerkt sind. Die so hergestellten Katalysatoren erhielten stets einen fortlaufenden Code beginnend von CA100 bis CA148, die somit gleichzeitig die Katalysatorcharge darstellt.

Die hergestellte Katalysatormasse betrug 5 g mit einer Beladung an Aktivkomponenten von maximal 20 Gew.-%. Dabei wurden die Aktivkomponenten in Form ihrer Salze ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) mit einem bestimmten Volumen an dest. Wasser gelöst, das dem Porenvolumen des Trägermaterials entsprach. Zum Trägermaterial wurde dann die Metallsalzlösung zugetropft und für 12 h bei 300 rpm gerührt. Mit Hilfe eines Rotationsverdampfers wurde die Suspension aus Metallsalzlösung und Trägermaterial bis zur Trockene eingeeengt. Die Proben wurden anschließend über Nacht bei 120°C im Trockenschrank getrocknet und am nächsten Tag im Muffelofen unter Luftstrom 6 h kalziniert. Dabei wurde mit 1 K/min bis auf 550°C aufgeheizt.

Unmittelbar vor jeder Verwendung des Katalysators in HDO-Reaktionen wurde dieser in einem Quarzrohrföfen mit einem Wasserstoffstrom für 6 h reduziert. Der Rohföfen wurde 10 min mit H_2 bei Raumtemperatur gespült, bevor dieser mit 10 K/min auf 550°C aufgeheizt wurde. Abgekühlt wurde der reduzierte Katalysator in einem Argonstrom. Die Volumenströme betrugen jeweils 100 ml/min .

4.4. Analytische Methoden

Viele der nachfolgend genannten analytischen Methoden wurden aufgrund ihrer Spezialisierung vom LIKAT-Fachpersonal durchgeführt. Mit Hilfe dieser Methoden sind detaillierte Aussagen zur Katalysatorbeschaffenheit möglich. Sie sind zudem für die Ermittlung der Zusammensetzung der chemischen Verbindungen in den Testreaktionen von Bedeutung.

4.4.1. Elementaranalysen

Quantitative und qualitative Aussagen über die in der Probe enthaltenen Elemente sind einerseits durch eine gezielte Verbrennungsanalyse möglich sowie durch die Verwendung von Absorptions- und Emissionsspektroskopie.

Verbrennungsanalyse

Die Bestimmung der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel erfolgte mit dem Mikroanalysator *TruSpec CHNS Micro* der Firma *Leco*. Dabei wurde bis zu 10 mg der zu untersuchenden Probe mit reinem Sauerstoff im Heliumstrom katalytisch bei 1000 °C verbrannt und das entstandene Gas mit einem Infrarotdetektor sowie einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor analysiert.

Der Kohlenstoffgehalt für wässrige Proben wurde zusätzlich mit dem *Total organic Carbon Analyser* der *TOC-V Serie* von *Shimadzu* bestimmt. Dabei erfolgte eine katalytische Verbrennung der Probe mit reinem Sauerstoff bei 680 °C und eine anschließende Detektion des entstandenen CO₂ mittels NDIR (Nichtdispersiver Infrarotsensor).

Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)

Diese Technik nutzt die Absorption von Strahlung durch die Wechselwirkung mit freien Atomen. Dazu werden die Bestandteile der Probe zunächst atomisiert und dann mit Licht bestimmter Intensität bestrahlt. Aufgrund der charakteristischen Linienspektren eines jeden chemischen Elementes können Aussagen über die enthaltenen Elemente in der Probe getroffen werden, indem das Differenzspektrum zu einer Referenzmessung ohne Probe ausgewertet wird.

Der Siliziumgehalt des Probenmaterials wurde durch die Atomabsorptionsspektroskopie mit dem *AAS Analyst 300* von *Perkin Elmer* bestimmt. Das Gerät ist ein Flammen-AAS mit Zweistrahl-optik (Deuteriumlampe und Hohlkathodenlampen) und 6-fach Lampenwechsler. Die Proben wurden durch einen schwefelsauren Schmelzaufschluss mit konzentrierter Schwefelsäure und Kaliumhydrogensulfat im Quarztiigel aufgeschlossen. Die erhaltene Schmelze wurde in Salzsäure gelöst und diese Lösung im AAS-Gerät analysiert. Zur Absicherung der Ergebnisse wurden stets drei Aufschlüsse durchgeführt und aus den herausgegeben Messwerten wurde der Mittelwert gebildet.

Optische Emissionsspektroskopie (ICP)

Durch eine Hochfrequenz-Induktionsspule wird ein Argonplasma erzeugt, welches die Elemente in der Probe anregt und atomisiert. Die angeregten Atome senden eine elementspezifische elektromagnetische Strahlung aus. Diese Strahlung wird im Spektrometer gebündelt, verstärkt und in ein Spektrum aufgelöst. Mit einer vorherigen Kalibrierung gegen Standardlösungen ist eine quantitative Aussage zu dem jeweiligen Metall möglich.

Für die Bestimmung der Elementgehalte (Ni, Co, Na, Al, Fe, Zr, Ti, Ca und P) in den Katalysatormaterialien wurde ein *Varian 715-ES* ICP-Emissionsspektrometer eingesetzt. Von der Probe wurden ca. 10 mg mit 8 ml Königswasser und 2 ml Flusssäure versetzt. Der Aufschluss erfolgte in

einem mikrowellenunterstützten Probenvorbereitungssystem *MULTIWAVE Pro* der Firma *Anton Paar* bei rund 220 °C und 50 bar Druck. Die aufgeschlossene Lösung wurde auf 100 ml aufgefüllt und mittels ICP-OES vermessen. Die Messdatenauswertung erfolgte über die *Varian 715-ES* Software *ICP Expert*. Zur Absicherung der Ergebnisse wurden ebenfalls drei Aufschlüsse durchgeführt und aus den herausgegeben Messwerten der Mittelwert gebildet.

Wasserbestimmung nach Karl-Fischer

Zur Bestimmung des Wassergehaltes von flüssigen oder festen Proben erfolgte eine potentiometrische Titration nach dem KARL-FISCHER-VERFAHREN [177] mit Hilfe des Gerätes *TitraLab870* der Firma *Radiometer Analytical SAS*.

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Elementanalyse der Oberfläche der Katalysatormaterialien (2-5 nm Eindringtiefe) erfolgte mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie. XPS beruht auf dem äußeren Photoeffekt, bei dem Photoelektronen durch Röntgenstrahlung aus einem Festkörper gelöst werden. Die daraus erchenbare Bindungsenergie ist charakteristisch für das Atom, aus dem das Elektron stammt.

Die XPS-Messungen wurden mit dem Gerät *VG ESCALAB 220i XL* vom Unternehmen *Thermo Fisher Scientific Inc.* mit monochromatischer Al-K α -Strahlung (1486,6 eV) durchgeführt. Die Bindungsenergie der Elektronen wurde ohne Ladungsausgleich bestimmt. Für die quantitative Analyse wurden die Peaks mit GAUSS-Kurven entfaltet und die Peakflächen mittels Sensibilitätsfaktor aufgeteilt, der aus den elementspezifischen SCOFIELD-Faktoren und der Transmissionsfunktion des Spektrometers ermittelt wurde.

4.4.2. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Transmissionselektronenmikroskopie nutzt hochenergetische Elektronen, die eine sehr dünne Probe (< 50 nm) durchstrahlen, um die Struktur des Probenmaterials grafisch aufzunehmen und stellt dabei morphologische und kristallografische Informationen im Bereich von Mikrometern bis in die atomare Ebene zur Verfügung.

Die TEM-Messungen wurden in einem Beschleunigungsspannungsbereich von 200 kV mit einem aberrationskorrigiertem Feldemissions-Transmissionselektronenmikroskop mit der Bezeichnung *JEM-ARM200F* von *JEOL GmbH* durchgeführt. Das Mikroskop ist mit einem EDX-Spektrometer (energiedispersive Röntgenanalytik) für chemische Analysen ausgestattet. Die Proben wurden ohne weitere Vorbehandlung direkt auf ein poröses, mit Kohle unterstütztes Kupfernetz (300 Maschen pro 3 mm) platziert und zum Mikroskop geführt.

Die Mikroskopaufnahmen erfolgten im Hellfeld (Annular Bright Field = ABF) und im Dunkelfeld (High-Angle Annular Dark Field = HAADF) mit einer Auflösung von ungefähr 0,1 nm, einer Probenspannung von 120 pA und einem Konvergenzwinkel von 30-36°. Für die HAADF-Aufnahmen betrug der ebene Winkel 70-170 mrad und für die ABF-Aufnahmen 11-22 mrad.

4.4.3. Röntgendiffraktometrie (XRD)

XRD ist eine Bestimmungsmethode zur Identifizierung von kristallinem Material. Ihr grundlegendes Funktionsprinzip basiert auf der konstruktiven Interferenz von gebeugter Röntgenstrahlung durch eine kristalline Probe. Dabei werden charakteristische Diffraktogramme aufgenommen, aus denen die Gitterparameter des Kristallsystems bestimmt werden können.

Zur Untersuchung der Kristallphasen in der pulverförmigen Probe wurde das Pulverdiffraktometer *X'Pert Pro* von *PANalytical B. V.* verwendet, das als Reflektionsgerät im Theta/Theta-Modus betrieben wurde. Die Probe befand sich dabei auf einer Siliziumeinkristallscheibe. Als Strahlungsquelle wurde eine Kupferröntgenröhre (40 kV, 40 mA) verwendet. Um möglichst viele Kristallite zu vermessen, rotierte die Probe während der Messung. Die Aufzeichnung der Reflexe erfolgte mit einem Halbleiterdetektor der Marke *X'Celerator* von *PANalytical*. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur, im kontinuierlichen Aufnahmeverfahren im Bereich (2θ) von $5-80^\circ$, mit 4488 Messpunkten und einer Messzeit von 13 min durchgeführt, wobei der Detektor schrittweise die Probe im Winkel von $0,0167^\circ$ abtastete. Die Identifizierung der kristallinen Phasen erfolgte mit dem Programmpaket *WinXpov* von *STOE&CIE* unter Nutzung der Pulverdatenbank des *ICDD* (International Centre of Diffraction Data) [178].

4.4.4. Tieftemperatur-Stickstoffadsorption (BET-Methode)

Die Stickstoffadsorption bei 77 K ist eine häufig genutzte Bestimmungsmethode der spezifischen Oberfläche von porösen Feststoffen. Um die Oberfläche des Feststoffes zu bestimmen, wird generell die BET-Theorie verwendet, obwohl sie ein stark vereinfachtes Modell der Physisorption darstellt. „BET“ steht dabei für die Namen der Entwickler dieser Methode: Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett und Edward Teller, die ihre Theorie erstmals 1938 publizierten [179].

Die BET-Messung wurde bei -196°C mit der Apparatur *ASAP 2010* von *Micromeritics* durchgeführt. Vor jeder Messung erfolgte eine Entgasung bei 200°C für 4 h im Vakuum. Durch schrittweises Zudosieren von Stickstoff zur entgasten Probe unter Aufzeichnen des Relativdrucks (p/p_0) wurde die Adsorptionsisotherme aufgenommen. Anschließend erfolgte eine schrittweise Druckminderung, so dass sich die adsorbierten Gasmoleküle von der Oberfläche der Probe lösten und somit die Desorptionsisotherme aufgenommen wurde. Mittels beider Isothermen sind die gewünschten Informationen kalkulierbar.

4.4.5. Temperaturprogrammierte Analysenmethoden (TPX)

Es gibt eine Reihe von Techniken zur Untersuchung von Oberflächenreaktionen von Materialien in Abhängigkeit von der Temperatur, so dass eine Unterscheidung von Prozessen mit verschiedenen Aktivierungsparametern möglich wird.

Temperaturprogrammierte Reduktion mit Wasserstoff (TPR)

Die temperaturprogrammierte Reduktion dient zur Untersuchung der Reduzierbarkeit des Katalysators. Dabei wird eine feste Probe mit einem definierten Temperaturprogramm kontinuierlich mit Wasserstoff reduziert und der Wasserstoffverbrauch als Funktion der Temperatur ermittelt.

Vor jedem Versuch wurde die Probe anfänglich für 30 min mit Stickstoff begast und auf 300°C erhitzt, um restlichen Sauerstoff zu eliminieren. Das optimale Gewicht der Probe wurde mit Hilfe der *Monti-Baiker*-Gleichung festgelegt. Nach Abkühlen auf 50°C im Stickstoffgasstrom wurde das TPR-Experiment mit 5,03 % Wasserstoff/Helium-Gemisch (Flussrate: 50 ml/min) durchgeführt. Dazu wurde zunächst die Temperatur für 20 min gehalten, bevor sie auf 650°C mit einer Heizrate von 10 K/min erhöht und für 40 min gehalten wurde. Ein nachgeschalteter und kalibrierter Wärmeleitfähigkeitsdetektor der Firma *GOW-MAC-Instr.* registrierte die Veränderung in der Gaszusammensetzung.

Temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak (NH₃-TPD)

Diese Technik bedient sich der Desorption von Sondenmolekülen, indem zunächst die Oberfläche des Materials mit dem Sondenmolekül beladen wird und dann durch sukzessive Temperaturerhöhung im Inertgasstrom desorbiert wird. Bei der Verwendung von Ammoniak als Sondenmolekül sind Aussagen zur Azidität (in Bezug auf Absolutanzahl der Säurezentren und Säurestärke) des zu untersuchenden Materials möglich.

Die TPD-Messungen erfolgten in einem Quarzglasrohrreaktor in einem Temperaturbereich von 100-550 °C. Das desorbierte Ammoniak wurde mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor der Firma *GOW-MAC-Instr.* kontinuierlich registriert. Anfangs wurde die Probe bei 550 °C für 30 min in einem Heliumgasstrom aktiviert. Nachdem der Reaktor auf 100 °C abgekühlt war, erfolgte für die Adsorption von Ammoniak eine Gasbeimischung von 5 Vol% Ammoniak für 30 min. Anschließend wurde der Gasstrom erneut auf reines Helium umgeschaltet, um überschüssiges physisorbiertes Ammoniak zu entfernen. Nachdem die Basisline des Wärmeleitfähigkeitsdetektors konstant niedrig verlief, wurde die Temperatur auf 550 °C mit einer Heizrate von 10 K/min erhöht und freigesetztes Ammoniak detektiert.

4.4.6. FTIR-Spektroskopie von adsorbiertem Pyridin (py-IR)

Mithilfe der Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie von adsorbiertem Pyridin sind Aussagen zur Art der Azidität des untersuchten Feststoffes möglich. Somit ist eine qualitative Unterscheidung zwischen Brønsted-Azidität und Lewis-Azidität realisierbar, die die NH₃-TPD nicht liefert.

Die FTIR-Messungen wurden in einem *Tensor 27* Spektrometer von *Bruker* unter Verwendung von Pyridin als Sondenmolekül durchgeführt. Eine beheizbare Reaktionszelle mit CaF₂-Fenster, ausgestattet mit einem Evakuier- und Gasdosiersystem, wurde verwendet. Die pulverisierten Feststoffproben wurden zu stabilen Tabletten mit einem Durchmesser von 20 mm und einem Gewicht von 50 mg gepresst. Für die Messungen wurden die Proben in einem Heliumstrom auf 400 °C erhitzt, für 10 min wurde diese Temperatur gehalten und im jeweiligen Gasstrom auf Raumtemperatur abgekühlt. Um die aziden Zentren der Probe mit Pyridin zu sättigen, wurde anschließend die Probe mit einem Heliumgasstrom begast, der durch einen mit Pyridin befüllten Sättiger geleitet wurde. Physisorbiertes Pyridin wurde mittels Evakuierung der Reaktionszelle entfernt. Daraufhin erfolgte die Detektion der Desorption des Pyridins, während die Probe auf 400 °C mit einer Heizrate von 5 K/min erhitzt wurde. Die Spektren wurden bei verschiedenen Temperaturen mit einer Auflösung von 2 cm⁻¹ aufgezeichnet.

4.4.7. Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Die Kernspinresonanzspektroskopie untersucht die elektronische Umgebung einzelner Atome und die Wechselwirkungen mit ihren Nachbaratomen. Mit ihr können Aussagen über funktionelle Gruppen einer reinen, flüssigen Substanz oder auch von flüssigen Stoffgemischen getroffen werden. Die Messungen erfolgten mit dem Spektrometer *Fourier 300* der Firma *BRUKER* mit einem Magnetfeld von 7,0 T und einer Protonen-Resonanzfrequenz von 300 MHz für die Kerne ¹³C und ¹H.

4.5. Bestimmung der Leistungsfähigkeit des Katalysator

Um in einem schnellen Verfahren das Leistungsvermögen der hergestellten Katalysatoren zu ermitteln, wurden zunächst Hydrodeoxygenierungen mit verschiedenen Modellverbindungen durchgeführt. Dabei dient der Umsatz als einfachstes Kriterium zur Bestimmung der Katalysatoraktivität unter Anwendung gleichbleibender Prozessbedingungen [67]. Für die HDO-Testreaktionen wurden milde Reaktionsbedingungen in Anlehnung an die Vorgaben von T.M. HUYNH gewählt [68]. Aufbauend auf der Testreaktion mit den Modellverbindungen werden im zweiten Teil dieses Abschnittes die Hydrodeoxygenierungen von Lignin-stämmigen Ausgangsmaterialien beschrieben, die eine abgewandelte Prozessführung erfordern.

4.5.1. HDO von Modellverbindungen

Infolge der Verwendung verschiedener Autoklavengrößen wurde die Aktivitätsbestimmung entsprechend angepasst. Die experimentellen Durchführungen sind dabei beispielhaft für die Modellverbindung Phenol beschrieben. Sie wurden jedoch auch in gleicher Weise für die anderen Modellverbindungen Guajacol und 2-(2-Methoxyphenoxy)-1-phenylethanon (im 250 ml-Autoklav) durchgeführt.

25 ml-Autoklav

In einem typischen Experiment erfolgte die Reaktion für eine Stunde bei 250 °C bei einem Druck von 50 bar H₂ mit einer Rührgeschwindigkeit von 650 rpm in einem 25 ml Parr-Autoklav. Beladen wurde der Autoklav zu 40 % seines Volumens mit 5 Gew.-% Phenol in dest. Wasser und 20 Gew.-% Katalysator in Bezug auf die Phenolmenge. Vor jeder Reaktion wurde der beladene Autoklav zunächst mit Argon (3x mit 6 bar) und danach mit Wasserstoff (1x mit 15 bar sowie 1x mit 25 bar) gespült, bevor dieser mit 50 bar H₂ bei Raumtemperatur befüllt wurde. Die Rührgeschwindigkeit betrug während der Aufheizphase (50 min) und der Abkühlphase nicht mehr als 100 rpm.

Nach der Reaktion und dem Abkühlen des Autoklavs auf Raumtemperatur wurde die Zusammensetzung der Gasphase mittels Gaschromatographie bestimmt. Der Gaschromatograph von HP 5890 ist mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) mit einer Poraplot Q-Säule (25 m x 0,53 mm x 0,20 µm) und einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD) mit einer HP PLOT Molesieve-Säule (25 m x 0,53 mm) ausgestattet. Dabei wurde Argon als Trägergas verwendet. Die flüssigen Produkte in der organischen und der wässrigen Phase wurden mit einem anderen Gaschromatographen bestimmt: Shimadzu GC 17A mit Mehrfachprobengeber und FID mit CP-FFAP-Säule (25 m x 0,32 mm x 0,25 µm). Hierbei wurde Helium als Trägergas verwendet. Dabei dienten Mesitylen (für die organische Phase) und 1,4-Dioxan (für die wässrige Phase) als Standards für die Quantifizierung der Produkte. Für die Kalibrierung und Peakzuordnung wurden reine Verbindungen eingesetzt.

Für die Charakterisierung einer quantitativen Stoffumwandlung in der HDO wurden folgende Parameter bestimmt:

$$Umsatz [\%] = \frac{n_{Edukt_{initial}} - n_{Edukt_{final}}}{n_{Edukt_{initial}}} \cdot 100 \% \quad (4.1)$$

$$Produktverteilung [\%] = \frac{n_{C_{Produkt\ x}}}{n_{C_{Produkte}}} \cdot 100 \% \quad (4.2)$$

$$C\text{-Bilanz} [\%] = \frac{n_{C_{Produkte}}}{n_{C_{Edukt}}} \cdot 100 \% \quad (4.3)$$

$$m\text{-Bilanz} [\%] = \frac{m_{Produkte}}{m_{Edukt}} \cdot 100 \% \quad (4.4)$$

Dabei gibt der Umsatz (X) das Verhältnis der umgesetzten Stoffmenge eines Stoffe – jeweils als Edukt bezeichnet – ($n_{Edukt_{initial}} - n_{Edukt_{final}}$) zur eingesetzten Stoffmenge ($n_{Edukt_{initial}}$) an. Die Produktverteilung basiert auf einem vollständigen Umsatz ($X = 100\%$), so dass ein direkter Vergleich der HDO-Ergebnisse (unter gleichen Reaktionsbedingungen) möglich ist. Die Kohlenstoffbilanz (C-Bilanz) ist aus den Kohlenstoffgehalten der detektierten Produkte in der Flüssigphase berechnet und betrug meistens mehr als 50 %. Ein Verlust an Kohlenstoff ist auf die Ablagerung von Koks am Katalysator und auf unbekannte, kleine Peaks im Chromatogramm zurückzuführen. Die Aufarbeitungsmethode ist ebenfalls mit hohen Verlusten in der C-Bilanz zu verzeichnen. Mittels der ein- und ausgewogenen Massen des Reaktionsgemisches ist die Massenbilanz (m-Bilanz) ermittelt, die stets mehr als 90 % betrug. Aufgrund der unzureichenden Kohlenstoff- und Massenbilanz wurden die Testreaktionen in einem größeren Autoklav (1:10) durchgeführt, um das Arbeiten an der Nachweisgrenze der Methode zu vermeiden. Lediglich Schnelltests erfolgten weiterhin im kleinen Autoklav.

Für eine genaue Zuordnung der durchgeführten HDO-Experimente erfolgte stets die Bezeichnung des Katalysatorcodes mit angefügter, fortlaufender Nummerierung der Anzahl an HDO-Experimenten. Dies bedeutet beispielsweise für das Experiment *CA121_13*, dass die Katalysatorcharge *CA121* verwendet wurde und damit ein 13. HDO-Experiment erfolgte.

250 ml-Autoklav

Ein typisches Experiment wurde genauso durchgeführt wie unter dem Abschnitt des 25 ml-Autoklav beschrieben. Lediglich die Aufheizphase mit dem 250 ml-Autoklav von *Parr* verkürzte sich auf 30 min und die Abkühlphase verdoppelte sich.

Eine Neuerung erfolgte in der Aufarbeitungsphase: Nach der Reaktion und dem Abkühlen des Autoklavs auf Raumtemperatur wurde die Gasphase über eine Kühlfalle mit 50 ml *n*-Dodecan als Absorptionsmittel im Eis-Salzgemisch (-8°C) geleitet, um leicht flüchtige Produkte aufzufangen. Diese zusätzliche kondensierte, organische Phase wurde ebenfalls im Gaschromatographen *Shimadzu GC 17A* mit dem Standard 2-Ethylphenol bestimmt.

300 ml-Autoklav

Mit dem 300 ml-Autoklav von *Parr* und einer zusätzlichen festen Installation (Vorratgefäß mit Absperrhähnen) wurde eine separate Zugabe der Ausgangslösung in den Autoklav unter inerten Bedingungen realisiert. Der Aufbau ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Die durchgeführten HDO-Tests mit dieser zusätzlichen Reduktion des Katalysators im Autoklav werden im folgenden als *in situ*-Reduktion bezeichnet. Der Ansatz an Ausgangsmaterialien war identisch mit dem für den 250 ml-Autoklav.

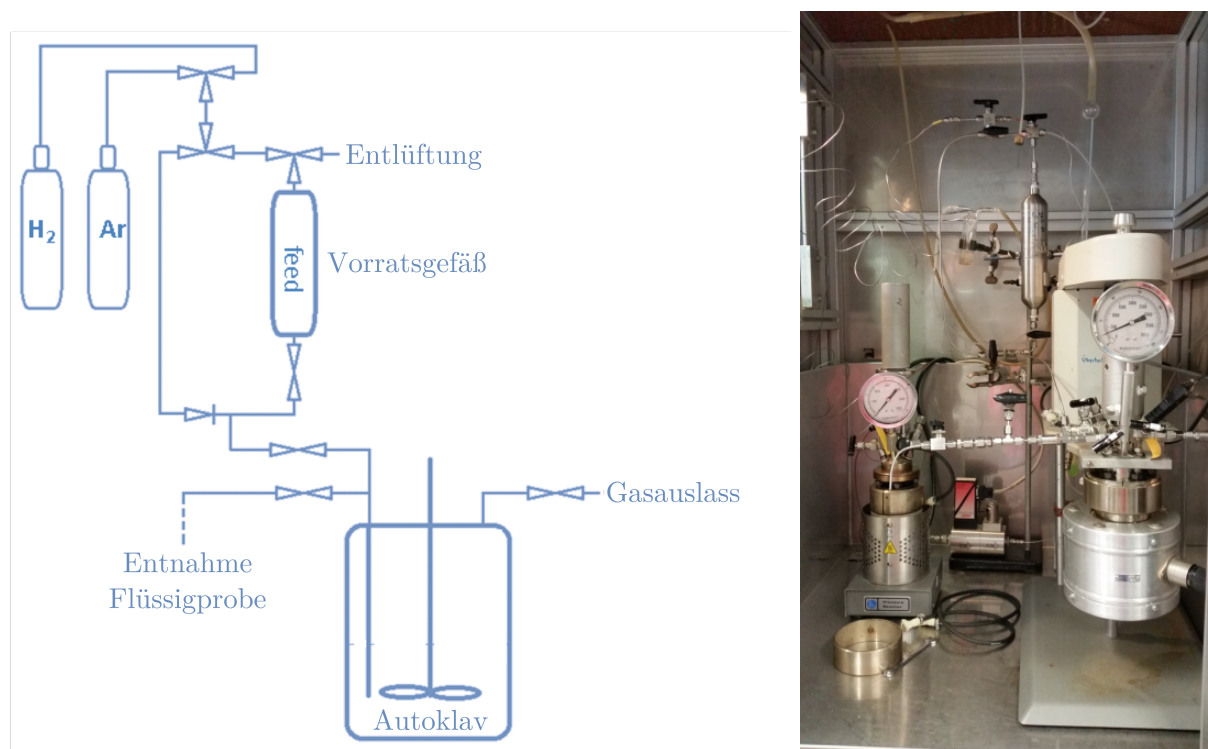


Abbildung 4.3: Aufbau der *in situ*-Reduktion im 300 ml-Autoklav

Diese *in situ*-Reduktion wurde so durchgeführt, dass der Autoklav mit dem vorreduzierten Katalysator bestückt und verschlossen wurde. Unter einem Argonstrom wurde der Katalysator für eine Stunde bei 150 °C im Autoklav getrocknet und dann mit einem Wasserstoffstrom von ca. 100 ml/min bei 300 °C für eine Stunde erneut reduziert. Währenddessen wurde die Phenollösung in das Vorratsgefäß gegeben sowie mit Argon und dann mit Wasserstoff gespült. Nach Abkühlen des Autoklavs auf Raumtemperatur unter einem leichten Wasserstoffstrom wurde die Phenollösung mit Druck (Wasserstoff) in den Autoklav geleitet. Der Autoklav wurde dann bis 50 bar mit H_2 (bei Raumtemperatur) befüllt und die typische HDO-Testreaktion wurde gestartet.

4.5.2. HDO von Lignin-stämmigen Ausgangsmaterialien

Aufgrund der Komplexität der Ausgangsmaterialien wurde die Aufarbeitungs- und Auswertemethode wie folgt modifiziert: In einem typischen Experiment erfolgte die Reaktion für zwei Stunden bei 250 °C mit einem Druck von 50 bar H_2 mit einer Rührgeschwindigkeit von mind. 650 rpm in einem 250 ml-Autoklav. Beladen wurde der Autoklav zu 40 % seines Volumens mit max. 5 Gew.-% Edukt in dest. Wasser und 5 Gew.-% Katalysator in Bezug auf die Eduktmenge. Vor jeder Reaktion wurde der beladene Autoklav mit Argon (3x mit 6 bar) und danach mit Wasserstoff (1x mit 15 bar sowie 1x mit 25 bar) gespült, bevor dieser mit 50 bar H_2 bei Raumtemperatur befüllt wurde. Die Rührgeschwindigkeit betrug während der Aufheizphase (150 min) und der Abkühlphase nicht mehr als 200 rpm.

Nach der Reaktion und dem Abkühlen des Autoklavs auf Raumtemperatur wurde die Gasphase über eine Kühlfalle (−8 °C, befüllt mit 50 ml *n*-Dodecan) über Nacht abgelassen. Diese Dodecan-Phase wurde auf leicht flüchtige Produktverbindungen mittels Gaschromatograph Shimadzu GC 17A (siehe oben) untersucht.

Nachdem sich der Autoklav im druckfreien Zustand befand, wurde dieser geöffnet und der Inhalt für die Massenbilanz zurückgewogen. Dann wurde der Inhalt sofort mit Dichlormethan (DCM) versetzt, extrahiert und filtriert. Die DCM-lösliche Produktphase wurde daraufhin im Rotationsverdampfer unter Normaldruck bei max. 50 °C vom Lösungsmittel befreit und mittels Elementaranalyse wurde die allgemeine chemische Zusammensetzung bestimmt. Die Elemente wurden gleichfalls für die wässrige und die feste Phase des aufbereiteten Reaktionsgemisches analysiert. Zusätzlich erfolgte eine TOC-Messung der wässrigen Phase nach der Extraktion.

Die Bewertung des Umsatzes einzelner Komponenten vom Lignin-stämmigen Ausgangsmaterial ist wegen der enormen Anzahl schwierig und wird daher durch zwei wichtige Parameter, die Ölausbeute (Ausbeute des veredelten Bioöls) und den Grad der Deoxygenierung (DOD), beschrieben. Zusammen ergeben sie einen groben Überblick über das Ausmaß der Reaktion. Die Ausbeute (Y_{UBO}) gibt an, in welchem Ausmaß das Edukt zum veredeltem Produkt umgewandelt wird und der DOD verdeutlicht, wie effektiv der Sauerstoff entfernt wurde. Dabei wurde Y_{UBO} mittels der ein- und ausgewogenen Massen und der DOD auf Grundlage der Kohlenstoffgehalte – mittels Elementaranalyse bestimmt – wie folgt berechnet:

$$Ausbeute [\%] = \frac{m_{UBO}}{m_{Edukt}} \cdot 100 \% \quad (4.5)$$

$$DOD [\%] = \frac{n_{O_{Edukt}} - n_{O_{UBO}}}{n_{O_{Edukt}}} \cdot 100 \% \quad (4.6)$$

Die Kohlenstoffbilanz wurde wie in Gleichung 4.3 aus der Summe der Kohlenstoffgehalte (Elementaranalyse) der flüssigen und festen Produktphase berechnet und betrug mehr als 70 %. Ein Verlust an Kohlenstoff ist auf die Bildung von gasförmigen Zersetzungsprodukten (CO , CO_2 , CH_4) zurückzuführen sowie auf Fehler in der Aufarbeitungsmethode. Die Massenbilanz war stets größer als 95 % und wurde nach Gleichung 4.4 bestimmt.

4.5.3. Stabilitätstest und Wiederverwendbarkeit des Katalysators

Ausgewählte Katalysatoren wurden auf ihre hydrothermale Stabilität getestet, indem sie im 250 ml-Autoklav mit 100 ml dest. Wasser für mindestens 24 Stunden unter hydrothermalen Bedingungen (bei 250 °C unter 50 bar N_2 mit einer Rührgeschwindigkeit von 650 rpm) gestresst wurden. Anschließend erfolgte eine ausführliche Charakterisierung des hydrothermal behandelten Katalysators. Diese gestressten Katalysatoren wurden ebenfalls in HDO-Testreaktionen mit der Modellverbindung Phenol getestet.

Die Wiederverwendbarkeit von ausgewählten Katalysatoren wurde gleichfalls im Batch-Modus durchgeführt. Dazu erfolgten mehrere Zyklen einer typischen HDO-Testreaktion mit demselben Katalysatormaterial. Der Katalysator wurde für jeden neuen Zyklus von der Reaktionslösung mittels Filtration abgetrennt, getrocknet und erneut extern reduziert (6 h, 550 °C, 100 ml/min H_2 -Strom). Ein zusätzliches HDO-Experiment wurde auf vergleichbare Art mit hydrothermal behandelter Schwarzlauge durchgeführt.

5. Ergebnisse und Diskussion

Im Fokus der vorliegenden Dissertation steht die Evaluierung eines bifunktionellen Katalysators für die HDO von Lignin-stämmigem Ausgangsmaterial. Dieses Kapitel lässt sich in drei Schwerpunkte unterteilen. Im ersten Teil werden verschiedene Katalysatormaterialien vorgestellt, von denen potentiell geeignete Materialien ausgewählt und zusätzliche Untersuchungen mit anderen Modellverbindungen erfolgen. Ein weiterer Schwerpunkt beleuchtet die unterschiedlichsten Einflussfaktoren (Na, S, pH ect.) auf das Katalysatorleistungsvermögen, beginnend von der Katalysatorherstellung bis hin zur Ermittlung der besten Arbeitsbedingungen des Katalysators in HDO-Reaktionen. Zudem wird die Katalysatorstabilität näher untersucht. Wie sich Eisen als Alternativkomponente auf die Katalysatorleistung auswirkt, wird in einem zusätzlichen Unterkapitel geklärt. Der entscheidende Teil dieses Kapitels beschäftigt sich mit dem Potential des ausgewählten Katalysators, unterschiedlich zusammengesetzte Ausgangsmaterialien zu deoxygenieren.

5.1. HDO mit verschiedenen Modellverbindungen

Mit diesem Abschnitt zur Hydrodeoxygenierung der drei Modellverbindungen Phenol, Guajacol und 2-(2-Methoxyphenoxy)-1-phenylethanon wird untersucht, wie effektiv der Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5 diese zu deoxygenieren vermag. Dabei nimmt die Komplexität der Modellverbindung durch verschiedene Sauerstofffunktionalitäten aromatischer Verbindungen zu. Anfänglich werden zunächst eine Vorauswahl des Katalysatormaterials und der Zusammensetzung durchgeführt sowie die Reaktionsbedingungen und -prozedur der Testreaktion mittels Phenol-HDO festgelegt.

5.1.1. HDO von Phenol

Phenol ist die einfachste Modellverbindung als repräsentativer Monomerbaustein des Lignins. Anhand der HDO dieser Verbindung sind ausführliche mechanistische und kinetische Studien möglich. Gleichwohl ist eine schnelle Evaluierung von Einflussfaktoren, wie die Art der Katalysatorherstellung oder die Veränderung der Reaktionsbedingungen in der HDO realisierbar [30, 32, 87, 180].

Die katalytische Reaktion von Phenol mit Wasserstoff führt zu den sauerstoffhaltigen Produkten Cyclohexanon und Cyclohexanol sowie zu den deoxygenierten Produkten Benzen, Cyclohexen und Cyclohexan (siehe Abbildung 2.7 auf Seite 14). Durch eine mögliche Isomerisierungsreaktion des Cyclohexans wird zudem Methylcyclopentan gebildet [97, 128].

Auswirkungen einer zweiten Aktivkomponente auf die Katalysatorleistung

Zunächst wurden für die verschiedenen Katalysatorsysteme gleiche Reaktionsbedingungen angewandt, um die Ergebnisse der Testreaktion miteinander zu vergleichen. Zur schnellen Ermittlung erfolgten diese ersten HDO-Experimente im kleinen 25 ml-Autoklav. Dabei wurde als erstes die HDO von Phenol mit monometallischen und bimetalischen Katalysatoren auf demselben Träger H-ZSM-5 (Si:Al = 15) untersucht. Der Phenolumsatz und die Produktverteilung sind im Diagramm 5.1 grafisch dargestellt.

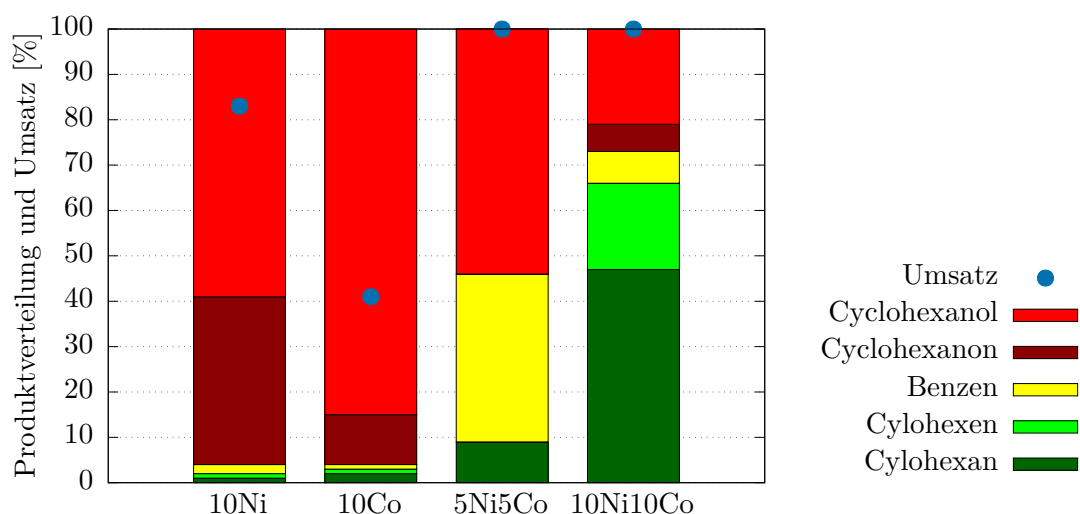


Abbildung 5.1: Produktverteilung der HDO von Phenol mit Katalysatoren mit verschiedenen Metallgehalten in Gew.-% auf dem Träger H-ZSM-5 (Si:Al = 15); Reaktionsbedingungen (25 ml-Autoklav): 5 Gew.-% Phenol in 100 ml Wasser, Katalysator/Edukt-Massenverhältnis = 1:20, 1 h, 250 °C, 50 bar H₂, 650 rpm

Monometallisches Nickel (10Ni/H-ZSM-5) als Katalysator erzielt einen hohen Umsatz an Phenol mit 80 %, ist jedoch selektiv zu den sauerstoffhaltigen Produkten Cyclohexanon (37 %) und Cyclohexanol (59 %). Ähnliche Produktverteilungen mit geringerem Umsatz (41 %) liefert der Katalysator mit 10 % Kobalt auf H-ZSM-5 (10Co/H-ZSM-5).

Eine Leistungssteigerung ist hingegen durch die Kombination beider Metalle im Katalysator 5Ni5Co/H-ZSM-5 zu erkennen, wobei 10 Gew.-% Gesamtmetallgehalt eingehalten wurden. Dieser bimetallische Katalysator setzt das Phenol vollständig um, mit einer 46 %igen Selektivität zu deoxygenierten Produkte. Durch eine Erhöhung des Metallgehalts auf jeweils 10 Gew.-% Nickel und Kobalt (10Ni10Co/H-ZSM-5) ist die Selektivität zu deoxygenierten Produkte (Cyclohexan, Cyclohexen und Benzen) dieses Katalysators auf 73 % steigerbar. Diese Ergebnisse stimmen gut mit den Befunden des Kollegen T. M. HUYNH [96] überein (99 % Selektivität bei vollständigem Umsatz), die sich lediglich in der Produktverteilung unterscheiden.

Tabelle 5.1: Vergleich der Eigenschaften der Katalysatoren 5Ni5Co/H-ZSM-5 und 10Ni10Co/H-ZSM-5

Katalysator (Code)	Elementgehalt [%]				BET [m ² /g]		H ₂ -TPR [mmol/g]	NH ₃ -TPD [mmol/g]
	Ni	Co	Al	Si	sfa	mpa		
5Ni5Co/H-ZSM-5 (CA108)	4,6	4,7	2,3	34,1	336	301	1,9	0,71
10Ni10Co/H-ZSM-5 (CA101)	9,8	8,9	2,2	31,1	297	275	3,5	0,73

Elementgehalte von Ni, Co und Al mittels ICP sowie von Si mittels AAS bestimmt;
 BET_{sfa} = Oberfläche und BET_{mpa} = Mikroporenfläche; TPR = Temperaturprogrammierte Reduktion von H₂, berechnet auf Grundlage der totalen Reduktion von NiO zu Ni und Co₂O₃ zu Co; TPD = Temperaturprogrammierte Desorption von NH₃

Die veränderten Eigenschaften durch die Erhöhung des Metallgehaltes im Katalysator sind am Beispiel der beiden Katalysatoren 5Ni5Co/H-ZSM-5 und 10Ni10Co/H-ZSM-5 in Tabelle 5.1 gelistet. Mit zunehmendem Metallgehalt nimmt die BET-Oberfläche sowie die Mikroporenfläche

des Katalysators 10Ni10Co/H-ZSM-5 aufgrund der Blockierung der Katalysatorporen durch die imprägnierten Metalle ab. Wie zu erwarten ist, erhöht sich die Reduzierbarkeit (H_2 -TPR) des Katalysators mit doppeltem Metallgehalt. Mit Hilfe der temperaturprogrammierten Ammoniak-Desorption (NH_3 -TPD) sind Aussagen zur Zahl der Säurezentren und Säurestärke der Proben möglich. Die desorbierte Menge an Ammoniak entspricht der Menge an Säurezentren. Die Gesamtazidität der Katalysatoren bleibt stabil mit einer Ammoniak-Desorption von 0,7 mmol/g. Dies belegt, dass die Azidität des Katalysators hauptsächlich vom Trägermaterial stammt.

Die Kombination von Nickel mit Kobalt begünstigt die katalytische Effizienz des Katalysators im Vergleich zu den monometallischen Systemen – ein sogenannter synergetischer Effekt hat sich ausgebildet. Experimentelle Befunde vom Kollegen T. M. HUYNH [68, 95] belegen das Vorliegen durchmischter bimetallischer Partikel, die ein ausgeprägtes konstruktives Zusammenwirken in der Katalysatoreffizienz zeigen. Eigene Untersuchungen bestätigen diese Befunde, die im Folgenden erläutert werden.

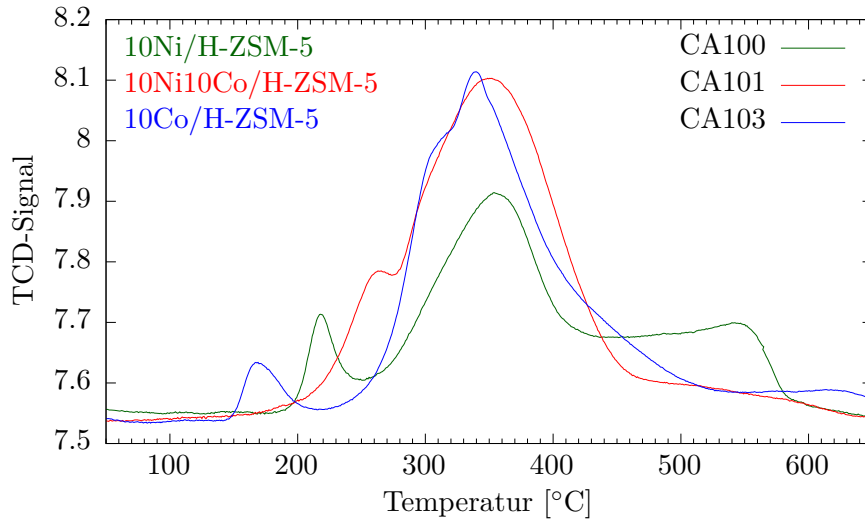


Abbildung 5.2: TPR-Profile der Katalysatoren mit unterschiedlichem Metallgehalt auf H-ZSM-5

Beispielsweise ist diese synergetische Verstärkung im Reduktionsverhalten der Katalysatorvorläufer erkennbar. In Abbildung 5.2 sind die TPR-Profile der Katalysatorvorläufer dargestellt und verdeutlichen die Reduzierbarkeit der Metalloxide zur metallischen Spezies. Für den monometallischen Nickel-Katalysator 10Ni/H-ZSM-5 wurden drei Peaks bei 216 °C, 354 °C und 539 °C aufgezeichnet, die auf den unterschiedlichen Oxidationszuständen des Nickels bzw. auf der unterschiedlich starken Interaktion des Nickels mit dem Träger beruhen [96].



In Analogie dazu verhält sich das monometallische Kobalt auf H-ZSM-5 mit den Peakmaxima bei 165 °C, 339 °C und 620 °C. Beide Katalysatoren sind schwer zu reduzieren mit einem Wasserstoffverbrauch von 70 % bzw. 77 % des theoretischen Werts (siehe Tabelle 5.2). Der bimetallische Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5 hingegen erreicht 91 % seines theoretischen Wasserstoffverbrauchs und verschiebt das Peakmaximum zu etwas niedrigeren Temperaturen (347 °C) im Vergleich zum 10Ni/H-ZSM-5 mit 354 °C. Dies deutet auf eine erleichterte Reduzierbarkeit des bimetallischen Katalysators, verursacht durch die Synergie beider Metalle.

Tabelle 5.2: Ergebnisse der H₂-TPR von den Katalysatoren auf H-ZSM-5 mit unterschiedlichem Metallgehalt

Katalysator Code	Metallgehalte		Wasserstoff-TPR			
	Nickel [mmol/g]	Kobalt [mmol/g]	T _{max} [°C]	exp. [mmol/g]	theo. [mmol/g]	exp./theo. [%]
10Ni/H-ZSM-5 (CA100)	1,6	-	354	1,5	2,1	70
10Co/H-ZSM-5 (CA103)	-	1,7	339	1,7	2,3	77
10Ni10Co/H-ZSM-5 (CA121)	1,6	1,6	347	3,8	4,2	91

Metallgehalte von Nickel und Kobalt mittels ICP bestimmt; TPR = Temperaturprogrammierte Reduktion mit Wasserstoff (H₂); exp. = experimentelle Werte und theo.= theoretische Werte, berechnet auf Grundlage der totalen Reduktion von NiO zu Ni und Co₂O₃ zu Co

Tabelle 5.3: Vergleich der Elementzusammensetzung der Katalysatoren in der gesamten Probe und an der Oberfläche

Katalysator (Code)	Elementgehalte [%]								
	Ni	Ni _{AO}	Co	Co _{AO}	Al	Al _{AO}	Si	Si _{AO}	O _{AO}
10Ni/H-ZSM-5 (CA100)	10	7	-	-	3	8	32	44	41
10Co/H-ZSM-5 (CA103)	-	-	9	5	3	3	30	47	44
10Ni10Co/H-ZSM-5 (CA101)	10	13	9	10	2	6	31	29	42

Elementgehalte von Ni, Co und Al mittels ICP sowie von Si mittels AAS bestimmt;
AO = Oberfläche, Elementgehalte an der Katalysatoroberfläche mittels XPS bestimmt

Mit Hilfe der Elementarbestimmung der gesamten Probe (ICP, AAS) und der nahen Oberfläche (XPS) in Tabelle 5.3 ist am monometallischen Katalysator Ni/H-ZSM-5 zu erkennen, dass sich sowohl mehr Metall in der gesamten Probe als auch im nahen Oberflächenbereich (Ni_{AO}) befindet im Vergleich zum kobalthaltigen Katalysator Co/H-ZSM-5. An der Oberfläche liegt insgesamt kein höherer Metallgehalt vor, als in der gesamten Probe enthalten ist (keine Aufkonzentration der Metalle an der Oberfläche). Folglich kann von einer Verteilung der Metallspezies in der gesamten Probe (Poren des ZSM-5) ausgegangen werden. Mit der Kombination von Nickel und Kobalt im Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5 liegen vermehrt aktive Metallstellen sowohl des Nickels als auch des Kobalts im nahen Oberflächenbereich (5 nm) vor – jeweils eine Verdoppelung im Vergleich zu den monometallischen Katalysatoren. Dies deutet darauf hin, dass vermehrt Reaktionen an der Oberfläche stattfinden können.

Durch die TEM-EDX-Messungen sind detaillierte Aussagen zur Morphologie des Katalysators möglich, wie zur Partikelgröße, der Elementzusammensetzung und der Dispersität der Metallspezies. Anhand der TEM-Aufnahmen in Abbildung 5.3 des Katalysators 10Ni10Co/H-ZSM-5 ist eine Partikelgröße von 4 - 20 nm erkennbar. Daneben wurden vereinzelt größere Partikel bis 60 nm beobachtet. Durch die zusätzliche EDX-Analyse wurden zudem feine Unterschiede in der Partikelzusammensetzung in Abhängigkeit von deren Größe festgestellt. In den größeren Partikeln herrscht ein leichter Nickelüberschuss, dargestellt als atomares Ni:Co-Verhältnis in Abbildung 5.3. Im Gegensatz dazu liegt ein Kobaltüberschuss in den sehr kleinen Partikeln von 5 nm vor. Gemäß

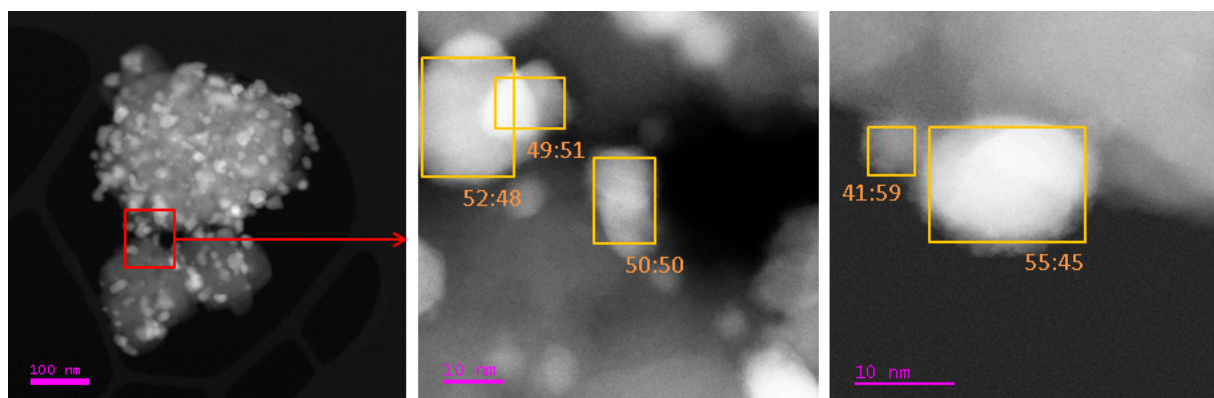


Abbildung 5.3: TEM-EDX-Messung des Katalysators 10Ni10Co/H-ZSM-5 (CA121); die Zahlen repräsentieren das atomare Ni:Co-Verhältnis der Metallpartikel unterschiedlicher Größe

des Phasendiagramms der Co-Ni-Legierung wird über einen weiten Bereich mit einem Kobaltanteil ab 35 % ein Mischkristall gebildet [181]. Insgesamt ist eine annähernd gleichbleibende Partikelzusammensetzung zu gleichen Teilen aus Nickel und Kobalt mit einer engen Partikelgrößenverteilung detektierbar. Somit bestätigen die Ergebnisse der TEM-EDX-Analyse die Ausbildung einer Nickel-Kobalt-Legierung im Ni-Co-Katalysator.

Untersuchungen verschiedener ZSM-5-Formen

Feinabstimmung des ZSM-5 erfolgten durch Katalysatoren mit konstantem Metallanteil (5 Gew.-% Nickel und 5 Gew.-% Kobalt), imprägniert auf verschiedene Formen des ZSM-5, die sich im Aluminiumgehalt im Gerüst unterscheiden. Die Ergebnisse zur Phenol-HDO dieser Katalysatoren sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Dabei sind die Selektivität und der Umsatz sowie die Azidität gegen das Si:Al-Verhältnis des Trägers H-ZSM-5 aufgetragen.

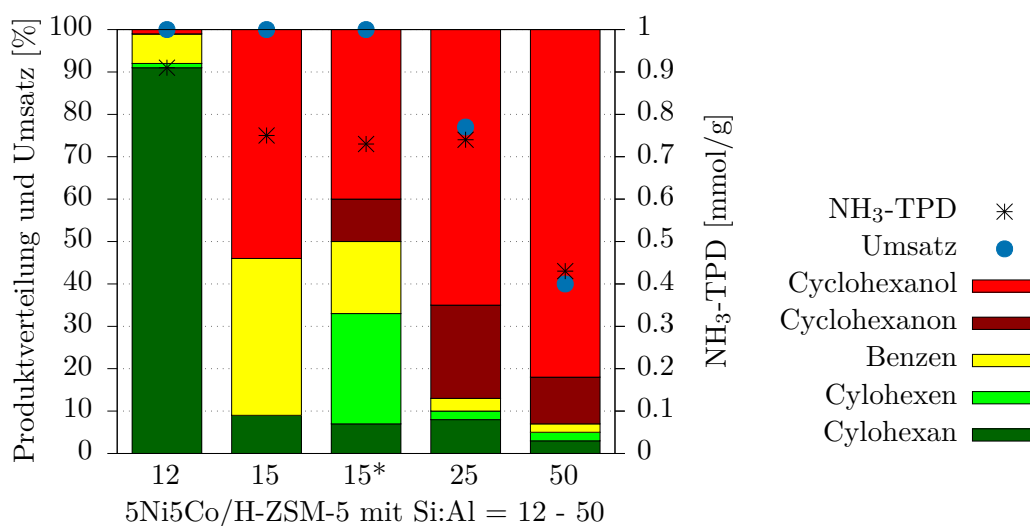


Abbildung 5.4: Produktverteilung der HDO von Phenol mit dem Katalysator 5Ni5Co/ZSM-5 und unterschiedlichem Si:Al-Verhältnis des ZSM-5; Reaktionsbedingungen (250 ml-Autoklav): 5 Gew.-% Phenol in 100 ml Wasser, Katalysator/Edukt-Massenverhältnis = 1:20, 1 h, 25 °C, 50 bar H₂, 650 rpm; * Imprägnierungsmethode nach Zhao [87]

Es ist eindeutig ein Zusammenhang zwischen Aktivität und Aluminiumanteil im Zeolithen erkennbar. Mit steigendem Si:Al-Verhältnis, fällt der Phenolumsatz zu deoxygenierten Produkten. Dies liegt in der veränderten Azidität der Zeolithe begründet. Mit abnehmendem Aluminiumanteil nimmt auch die Anzahl der Säurezentren (Brønsted-saure Zentren) ab, belegt mittels der abnehmenden Gesamtazidität (NH_3 -TPD) in Abbildung 5.4. Genauere Untersuchungen zur Art der Azidität des Katalysators sind mittels Infrarot-Spektroskopie von adsorbiertem Pyridin (py-IR) möglich, die zumindest eine semiquantitative Unterscheidung zwischen Brønsted-Azidität (BAS) und Lewis-Azidität (LAS) erlaubt durch den Vergleich der Peakflächen. Die IR-Spektren in Abbildung 5.5 bestätigen ebenfalls die Abnahme der Brønsted-aziden Zentren (BAS) und gleichbleibenden Lewis-aziden Zentren (LAS) mit zunehmendem Si:Al-Verhältnis. Diese Befunde stimmen mit den Literaturangaben [146, 164, 182, 183] überein.

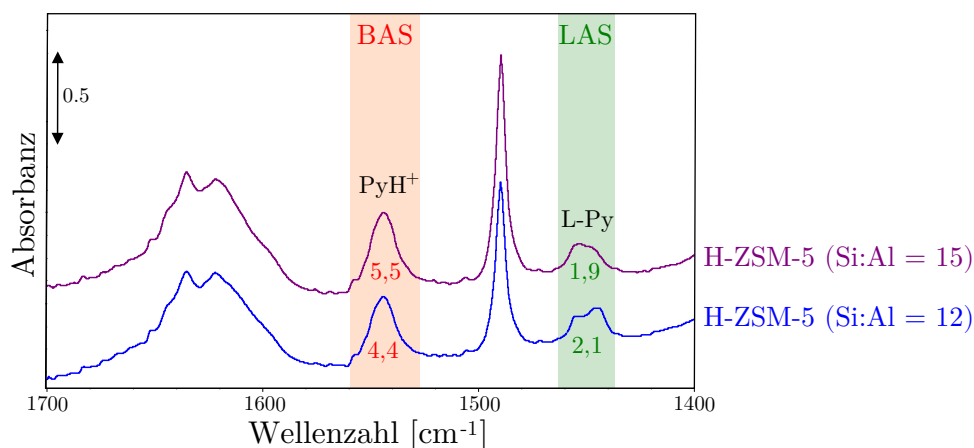


Abbildung 5.5: Pyridin-IR-Spektren von H-ZSM-5 mit unterschiedlichem Si:Al-Verhältnis, gemessen bei 150 °C; die Flächen der Brønsted-aziden Zentren (BAS) zu Lewis-aziden Zentren (LAS) werden durch die Zahlen unter den Peaks wieder gegeben

Screening der Trägermaterialien

Um den Einfluss des Trägermaterials auf die Phenol-HDO zu ermitteln, wurden Katalysatoren mit verschiedenen Trägermaterialien und gleichbleibendem Metallgehalt getestet. Die Trägermaterialien besitzen vor allem Unterschiede in den aziden Eigenschaften und in der Porosität im Vergleich zum mikroporösen ZSM-5. In Abbildung 5.6 sind die Ergebnisse der Phenol-HDO mit Katalysatoren mit konstantem Metallgehalt und unterschiedlichen Trägern veranschaulicht.

Die Grafik a) in Abbildung 5.6 zeigt die Produktselektivität von Katalysatoren mit einem festen Metallgehalt von 10 Gew.-% (5Ni5Co) auf verschiedenen Trägern. Dabei liefert H-ZSM-5, im Vergleich zu den anderen Trägermaterialien, einen vollständigen Phenolumsatz und eine höhere Selektivität zu den deoxygenierten Produkten mit einem DOD = 46 %. Die anderen imprägnierten Träger setzen ebenfalls Phenol im hohen Maße (>57 %) um, jedoch vorwiegend zum oxygenierten Produkt Cyclohexanol mit 75 - 98 %.

Aufgrund der Leistungssteigerung des Katalysators durch eine höhere Metallbeladungen auf dem Träger (siehe vorheriges Unterkapitel) wurden fortan Katalysatoren mit einer Gesamtmetallbeladung von 20 Gew.-% (10Ni10Co) hergestellt und getestet. Als Referenz dient der Träger H-ZSM-5, um eine Vergleichbarkeit mit den geringer beladenen Katalysatoren herzustellen. Für diese Katalysatoren 10Ni10Co auf verschiedenen Trägermaterialien (siehe Diagramm b) in Abbildung 5.6) ist derselbe Trend wie für die Katalysatoren mit niedrigerem Metallgehalt (5Ni5Co) zu

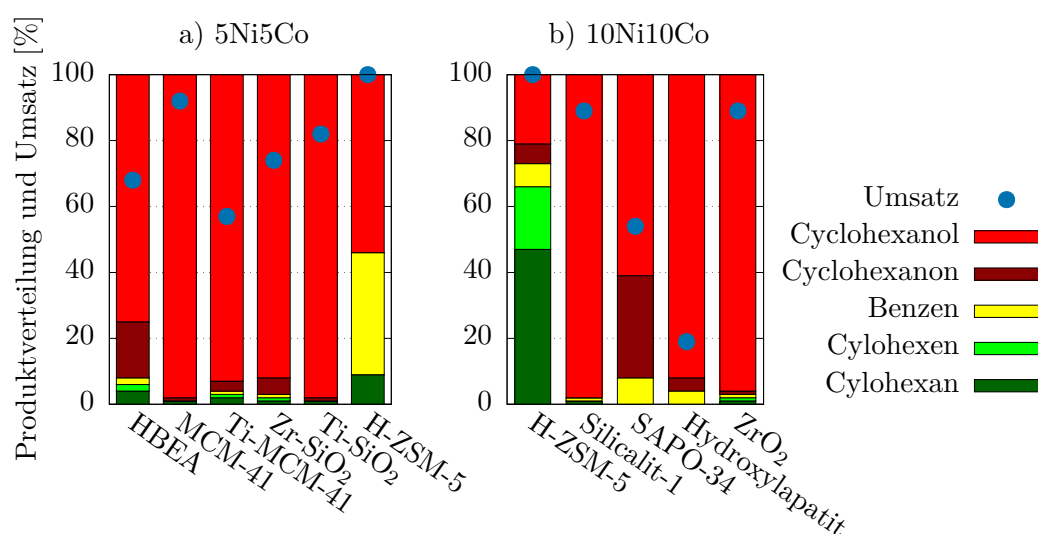


Abbildung 5.6: Produktverteilung der HDO von Phenol mit Katalysatoren mit verschiedenen Trägermaterialien und gleichbleibendem Metallgehalt a) 5Ni5Co und b) 10Ni10Co; Reaktionsbedingungen (25 ml-Autoklav): 5 Gew.-% Phenol in 100 ml Wasser, Katalysator/Edukt-Massenverhältnis = 1:20, 1 h, 250 °C, 50 bar H₂, 650 rpm

beobachten. Diese Katalysatoren mit höherem Metallgehalt sind selektiv zum sauerstoffhaltigen Produkt Cyclohexanol mit teilweise hohem Phenolumsatz, wie beispielsweise der Katalysator mit dem Träger Silicalit-1 oder ZrO₂ mit ca. 90 %. Im Gegensatz dazu sticht erneut der Katalysator mit H-ZSM-5 als Träger mit einem vollständigen Phenolumsatz und hoher Selektivität für deoxygenierte Produkte (DOD = 73 %) hervor.

Eine Erklärung für die hohe Cyclohexanolproduktion der meisten Katalysatoren mit anderen Trägermaterialien als H-ZSM-5 ist aufgrund ihrer unterschiedlichen Eigenschaften (Zusammensetzung, Oberfläche, Porengröße, Art und Stärke der Azidität etc.) nicht eindeutig und bedarf weiterer ausführlicher Charakterisierung eines jeden Katalysators. Dies ist in der Literatur detailliert beschrieben [84, 133, 164, 182–184].

Mit Hilfe der Literaturbefunde zu den verschiedenen Trägermaterialien ist eine Tendenz erkennbar. Die meisten Materialien verfügen nicht über die erforderliche Azidität, die wiederum H-ZSM-5 mitbringt. Es laufen ausschließlich die ersten beiden Teilschritte der HDO von Phenol ab, wie sie in Abbildung 2.7 auf Seite 14 dargestellt sind. Somit erfolgt lediglich die Hydrierung durch die Aktivkomponenten Nickel und Kobalt.

Tabelle 5.4: Vergleich der Eigenschaften der Trägermaterialien des MFI-Typs

Zeolith	Elementgehalt [%]		BET [m ² /g]		NH ₃ -TPD [mmol/g]
	Si	Al	sfa	mpa	
H-ZSM-5	41,8	3,9	380	301	0,7
Silicalit-1	42,6	0,0	405	339	0,0

Elementgehalte von Al mittels ICP und von Si mittels AAS bestimmt;

BET_{sfa} = Oberfläche und BET_{mpa} = Mikroporenfläche;

TPD = Temperaturprogrammierte Desorption von NH₃

Dies wird durch einen direkten Vergleich der Eigenschaften des Zeolithen H-ZSM-5 und des Analogs Silicalit-1 bestätigt (siehe Tabelle 5.4). Sie beide gehören zum MFI-Typ und unterscheiden

sich ausschließlich im Vorhandensein von Aluminium im Gitter [145]. Aufbau und Oberfläche sind sehr ähnlich, jedoch besitzt Silicalit-1 kein Aluminium und somit keine Azidität (NH_3 -TPD). Folglich fungiert es in der Phenol-HDO lediglich als Träger mit großer Oberfläche für die imprägnierten Aktivkomponenten.

Das Screening verschiedener imprägnierter Trägermaterialien hat unabhängig von der Metallbeladung zu keiner Erhöhung des DOD in der Phenol-HDO im Vergleich zum Referenzmaterial H-ZSM-5 geführt. Weder durch mesoporöse Materialien, wie MCM-41, noch durch die Variation der Azidität durch Metalleinbau in die Struktur (wie beispielsweise in Ti-MCM-41) oder durch Materialien anderer Säurestärke und Topologie (z. B. H-BEA) konnten die hervorragenden Eigenschaften des H-ZSM-5 als Trägermaterial erreicht werden. H-ZSM-5 wurde daher im Folgenden als Trägermaterial festgelegt, an dem weitere Untersuchungen bzw. Modifizierungen durchgeführt wurden.

Veränderung der Reaktionsbedingungen

Neben der Katalysatoroptimierung wurden auch reaktionstechnische Parameter variiert, um einen geeigneten Arbeitsbereich des Katalysators zu finden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.5 dargestellt. Als Vorlage diente die Referenz vom Kollegen T. M. HUYNH [68]. Aufgrund der begrenzt hergestellten Katalysatormenge wurden verschiedene Katalysatorchargen mit vergleichbarer Reproduzierbarkeit verwendet.

Tabelle 5.5: Ergebnisse zur HDO von Phenol mit dem Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5 unter veränderten Reaktionsbedingungen

Experiment (Code)	m-Bilanz [%]	C-Bilanz [%]	Umsatz [%]	DOD [%]	Veränderter Parameter
CA121_8	99	83	100	66	Referenz
CA121_9	100	75	99	66	300 rpm
CA121_1*	80	63	100	99	doppelte Katalysatormenge
CA121_13	100	87	94	51	10 Gew.-% Phenol
CA135_4	99	63	100	77	2 h
CA101_4*	82	91	75	16	40 bar H_2
CA101_17	100	99	36	72	300 °C
CA135_3*	93	68	46	57	280 °C

Reaktionsbedingungen: 5 Gew.-% Phenol in 100 ml Wasser, Katalysator/Edukt-Massenverhältnis = 1:20, 1 h, 250 °C, 50 bar H_2 , 650 rpm;

* HDO-Experiment im 25 ml-Autoklav durchgeführt

Die Halbierung der Rührgeschwindigkeit im Autoklav beeinflusste den Phenolumsatz nicht (siehe Experiment CA121_9 im Vergleich zum Referenzversuch CA121_8 in Tabelle 5.5). Der Umsatz an Phenol war nahezu vollständig und auch die Selektivität für die deoxygenierten Produkte veränderte sich nicht signifikant. Daraus ist zu schließen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nicht durch einen zu langsamen Stofftransport des Wasserstoffs (Mischung bzw. Diffusion) limitiert wird.

Eine doppelte Katalysatormenge erhöhte den Umsatz, so dass nach einer Stunde Reaktionszeit das Phenol vollständig umgesetzt und deoxygeniert wurde (siehe Experiment CA121_1 in Tabelle 5.5).

Die Verdoppelung der Ausgangskonzentration von Phenol auf 10 Gew.-% führte zu einem geringeren Phenolumsatz und geringerem Anteil an deoxygenierten Produkten (siehe Experiment

CA121_13). Dieser Effekt erlaubt möglicherweise Rückschlüsse auf die optimale Verteilung von metallischen und sauren Zentren im Katalysator.

Weiterhin ist eine Steigerung der Effektivität des Katalysators in Bezug auf Umsatz und DOD durch eine längere Reaktionszeit von zwei Stunden möglich, was mit dem Experiment CA135_4 in Tabelle 5.5 demonstriert wird. Aufgrund der nicht vernachlässigbaren Aufheizphase des Autoklavs, während der bereits Reaktionen ablaufen könnten, wurden keine HDO-Reaktionen mit kürzeren Reaktionszeiten durchgeführt.

Eine Änderung des Anfangsdrucks von 50 bar auf 40 bar H_2 veränderte bereits die Wirksamkeit des Katalysators (siehe Experiment CA101_4 in Tabelle 5.5). Dieser Wasserstoffpartialdruck liegt im Bereich des theoretisch erforderlichen Drucks von 37 bar H_2 für eine totale Deoxygenierung. Er bewirkt eine ungenügend hohe Konzentration an gelöstem Wasserstoff, welcher der Reaktion zur Verfügung steht [185]. Dadurch wird die Selektivität zu deoxygenierten Produkten herabgesetzt.

Die Experimente CA101_17 und CA135_3 führten in der Phenol-HDO mit erhöhten Reaktionstemperaturen zu keiner eindeutigen Steigerungen der Katalysatoreffektivität. Der Phenolumsatz ist gefallen, der Anteil an deoxygenierten Produkten ist jedoch ungefähr gleich geblieben. Dabei zeigt die Produktverteilung eine erhöhte Selektivität zu Benzen mit einer Steigerung von bis zu 20 % und eine Abnahme der Cyclohexanselektivität um bis zu 25 %. Die unter höheren Temperaturen bevorzugte Bildung von Benzen wurde somit belegt [68]. Der verminderte Phenolumsatz ist mit der geringeren Löslichkeit des Wasserstoffs durch erhöhte Temperaturen zu erklären. Höhere Temperaturen beschleunigen zwar die Hydrodeoxygenierung, die jedoch durch einen zu langsamen Stofftransport des Wasserstoffs limitiert ist [64, 185].

Die Ergebnisse zur Variation der Reaktionsbedingungen haben gezeigt, dass die gesetzten Reaktionsparameter (250 °C, 1 h, 50 bar, 5 Gew.-% Phenol, Katalysator/Phenol-Massenverhältnis = 1:20) im unteren Arbeitsbereich des Katalysators liegen und für die Evaluierung der Katalysatoreffektivität in der Phenol-HDO anwendbar sind. Weitere Studien zu den genannten reaktionstechnischen Einflüssen sind im Autoklav nur bedingt aussagekräftig und sollten besser in einem kontinuierlichen Strömungsrohrreaktor durchgeführt werden. Eine geeignete Hochdruckapparatur stand nicht zur Verfügung. Andererseits wurden entsprechende Tests vom Projektpartner des THÜNEN-Instituts in Hamburg in einer kontinuierlichen Hochdruckapparatur durchgeführt, um solche Fragestellungen zu beantworten.

Vergleich der Phenol-HDO mit Literaturangaben

In der Literatur sind sehr viele Untersuchungen in der HDO von Phenol mit verschiedenen Katalysatoren zu finden. Eine Übersicht relevanter Ergebnisse mit vergleichbaren Prozessparametern ist in der Tabelle 5.6 zusammengestellt. Die unterschiedlichen Katalysator zu Edukt - Massenverhältnisse erschweren denn direkten Vergleich der HDO-Ergebnisse. Es ist dennoch eindeutig zu erkennen, dass sowohl die Edelmetalle als auch Nickel geträgert auf H-ZSM-5 leistungsstark in der Phenol-HDO sind. Lediglich Cu/H-ZSM-5 zeigt kein Umsatz.

Die letzten vier Einträge in der Tabelle 5.6 sind Befunde des Kollegen T. M. HUYNH. Die eigenen Ergebnisse mit hoher Selektivität (98 %) bei vollständigem Umsatz (siehe Abbildung 5.4) stimmen mit den Befunden des Kollegen T. M. HUYNH [96, 97] (gleiche Prozessparameter) gut überein.

In der Gesamtheit wurde mit Hilfe der HDO von Phenol eine schnelle Evaluierung von geeigneten Katalysatormaterialien und Reaktionsbedingungen durchgeführt. Unter den verschiedenen Trägermaterialien hat sich H-ZSM-5 mit einem hohen Aluminiumanteil ($Si:Al < 15$) als geeignetes

Tabelle 5.6: HDO von Phenol mit Metallkatalysatoren geträgert auf H-ZSM-5 in wässriger Umgebung als Batch-Prozess

Reaktionsbedingungen					Ergebnisse		Ref.
Katalysator auf H-ZSM-5	Metall zu Phenol-Verhältnis	T [°C]	p [bar]	t [h]	X [%]	S _{deox}	
Pd/C	235	200	50	2	100	100	[118]
Pd	200	150	50	2	100	74	[164]
Pt	200	150	50	2	100	67	[164]
Ru	200	150	50	2	100	87	[164]
Ni	250	200	30	1	20	-	[90]
Ni *	556	200	50	2	30	-	[87]
Ni	556	200	50	2	5	-	[87]
Ni	100	250	50	2	98	98	[96]
NiCu	100	250	50	2	26	68	[96]
Cu	100	250	50	2	<2	79	[96]
NiCo	100	250	50	2	100	99	[97]

M. zu Phen.-Verh. = Metall zu Phenol-Massenverhältnis; p = Druck; T = Temperatur;

t = Zeit; X = Umsatz; S_{deox.} = Selektivität deoxygenierter Produkte; Ref. = Referenz;

* mit Al₂O₃-Binder

Trägermaterial herausgestellt, da es eine große Oberfläche besitzt und eine hohe Azidität mit einem ausgewogenen Verhältnis von Brønsted- und Lewis-aziden Zentren vorweist. Nickel ist wegen seiner ausgezeichneten Eigenschaften in der Wasserstoffaktivierung und -dissoziation die bedeutendste Aktivkomponente des Katalysators in der Phenol-HDO. Die Addition von Kobalt zum Nickel im geträgerten Katalysator verbessert die Verteilung von Nickel auf dem Träger mit einer engen Partikelgrößenverteilung. Zudem erleichtert Kobalt die Reduzierbarkeit des Katalysators. Eine erhöhte Katalysatoreffizienz in Bezug auf Umsatz und DOD ist die Folge. Dabei hat sich eine Imprägnierung von 10 Gew.-% Nickel und 10 Gew.-% Kobalt auf H-ZSM-5 als effektivster Katalysator in der HDO von Phenol herausgestellt. Hierbei haben sich die Reaktionsbedingungen mit 5 Gew.-% Phenol und einem Katalysator/Phenol-Massenverhältnis = 1:20 bei 250 °C und 50 bar H₂-Druck für 1 h als geeignete reaktionstechnische Untersuchungsparameter erwiesen. Folglich wurden die Befunde von T. M. HUYNH [96, 97] untermauert.

5.1.2. HDO von Guajacol

Guajacol ist ein weiterer bedeutender Bestandteil (Abbauprodukt) des thermochemisch behandelten Lignins durch die schnelle Pyrolyse oder HTL [28]. Im Gegensatz zu Phenol besitzt es eine zusätzliche Methoxygruppe in *ortho*-Stellung zur phenolischen OH-Gruppe [186].

Aufgrund der zusätzlichen Funktionalität im Guajacolgerüst kann eine höhere Anzahl an Zwischenprodukten während der HDO entstehen als bei der HDO von Phenol. In Abbildung 5.7 sind die möglichen Reaktionswege dargestellt [126]. Genau wie beim Phenol führt die vollständige Deoxygenierung von Guajacol zu Cyclohexan, indem die zusätzliche Methoxygruppe analog der Hydroxygruppe mittels Säurezentren des Katalysators (H-ZSM-5) durch Hydrolyse entfernt wird. Aus der Literatur ist bekannt, dass dies erst bei höheren Temperaturen ab 300 °C erfolgt, aber gleichzeitig vermehrt Kondensationsreaktionen zu polymeren Verbindungen stattfinden. Bei milderer Temperaturen ist abhängig vom Katalysatorsystem ein hoher Guajacolumsatz möglich,

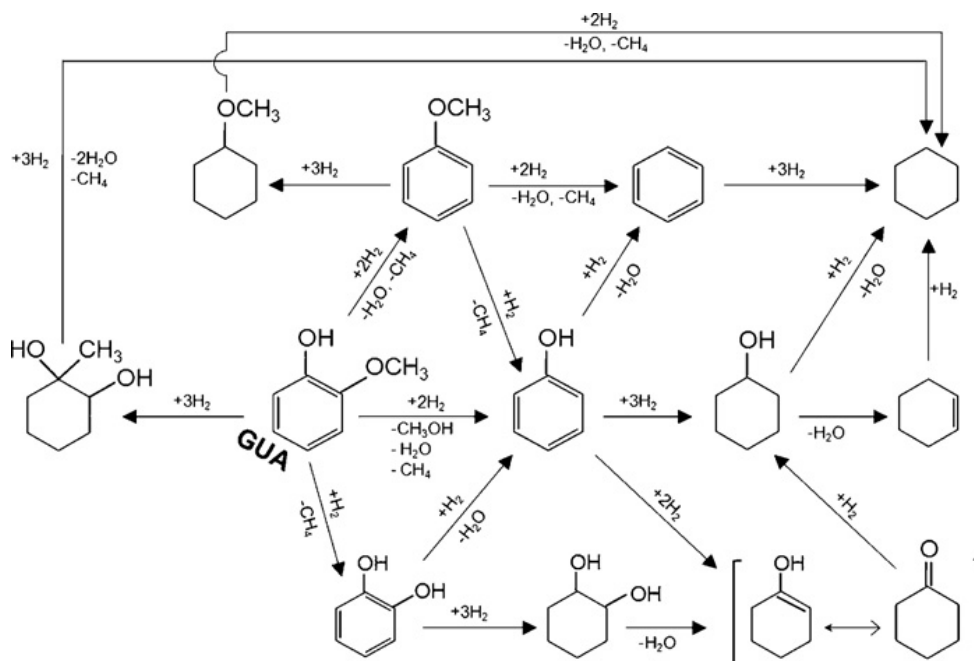


Abbildung 5.7: Reaktionswege der HDO von Guajacol (GUA) mit nickelhaltigem Katalysator [126]

jedoch überwiegend zu oxygenierten Produkten, wie Cyclohexanol oder Methylcyclohexan-1,2-diol [28, 75, 85, 108, 121, 126, 187, 188].

Bei Zimmertemperatur ist Guajacol flüssig und nahezu unlöslich in Wasser (Emulsionsbildung). Dazu wurde der in der Phenol-HDO als am effektivsten identifizierte Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5 (mit Si:Al-Verhältnis = 12) verwendet. Die Tests wurden im 250 ml-Autoklav durchgeführt und die Resultate mit dem Mittelwert einer Doppelbestimmung statistisch abgesichert. Anzumerken ist hierbei, dass die Kohlenstoffbilanz der Experimente nur 60 % betrug, weil einige nicht eindeutig identifizierbare Produkte und gebildete Gase wie CO, CO₂ und CH₄ nicht in der Berechnung der C-Bilanz berücksichtigt wurden. Die Ergebnisse der HDO mit Guajacol sind in Tabelle 5.7 ergänzend mit Ergebnissen aus der Literatur gelistet.

Aus den eigenen Resultaten wird deutlich, dass der Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5 Guajacol im hohen Maße (Umsatz von bis zu 97 %) zu sauerstofffreien Produkten deoxygeniert, angegeben durch den Deoxygenierungsgrad mit bis zu 88 %.

Die Tests wurden mit zwei verschiedenen Katalysatorchargen durchgeführt, bei denen verschiedene Trägermaterialien verwendet wurden. Der Katalysator CA125 unterscheidet sich vom Katalysators CA121 durch die Verwendung von Na-ZSM-5 als Trägermaterial. Die Ergebnisse der typischen Charakterisierungsmethoden für heterogene Katalysatoren [67] in Tabelle 5.8 zeigen keine Unterschiede zwischen den Katalysatorchargen auf. Lediglich die enthaltenen Natriumionen scheinen die Katalysatoreffizienz in der Guajacol-HDO zu hemmen, denn die Charge CA121 (siehe Experiment Nr. 2 in Tabelle 5.7) ist effektiver in Bezug auf Umsatz und Deoxygenierungsgrad als die Charge CA125 (siehe Experiment Nr. 3 in Tabelle 5.7).

Mit der Katalysatorcharge CA125 wurde zusätzlich ein Test zur Wiederverwendbarkeit des Katalysators durchgeführt (siehe Experiment Nr. 4 in Tabelle 5.7), indem der gebrauchte Katalysator erneut in einer Guajacol-HDO unter Standardbedingungen lediglich mit einer geringeren Katalysatormenge (Metall/Guajacol-Massenverhältnis = 1:250 statt 1:100) eingesetzt wurde. Der

Tabelle 5.7: Ergebnisse der HDO von Guajacol mit 10Ni10Co/H-ZSM-5 im Vergleich mit anderen Katalysatoren

Nr.	Reaktionsbedingungen		M. zu Gua.-Verh.	p [bar]	T [°C]	t [h]	Ergebnisse			Ref.
	Katalysator	LM					X [%]	S _{CYan} [%]	DOD [%]	
1	H-ZSM-5	H ₂ O	-	50	250	1	40	0	4	-
2	NiCo/H-ZSM-5	H ₂ O	1 : 100	50	250	1	97	75	88	-
3	NiCo/H-ZSM-5*	H ₂ O	1 : 100	50	250	1	71	33	54	-
4	NiCo/H-ZSM-5* (gebr.)	H ₂ O	1 : 250	50	250	2	32	16	58	-
5	Ni-Cu/ZrO ₂ , SiO ₂ , Al ₂ O ₃	ohne	1 : 50	110	320	1	80-98	<10	33-97**	[126]
6	Ni/ZrO ₂ -SiO ₂	Dodecan	1 : 6	50	250	8	67	93	-	[127]
7	Rh/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	n-Decan + H ₂ O	1 : 500	40	250	1,5	43-54	7-14	20-22**	[94]
8	Pd/C	H ₂ O + H ₃ PO ₄	1 : 270	50	250	0,5	100	87	-	[85]
9	Ni/H-ZSM-5	H ₂ O	1 : 100	270	200	1	13	0	0	[187]
10	MoN, CoMoN	Decalin	1 : 14	100	300	1	30	-	<10	[121]
11	Rh, Pt, Pd/ZrO ₂	Tetradecan	1 : 15	50	300	1	60	-	<1	[108]
12	Ru,Pt,Pd/C, SiO ₂ , Al ₂ O ₃	Hexadecan	1 : 210	30	250	1	37-87	54-75	-	[189]
13	Ru,Pt,Pd/ZrO ₂	Hexadecan	1 : 140	80	100	5	100	<5	-	[75]

LM = Lösungsmittel; M. zu Gua.-Verh. = Metall zu Guajacol-Massenverhältnis; p = Druck;

T = Temperatur; t = Zeit; X = Umsatz; S_{CYan} = Cyclohexanselektivität; Ref. = Referenz;

DOD = Deoxygenierungsgrad; (gebr.) = gebrauchter Katalysator von Experiment Nr. 4

* andere Katalysatorcharge (CA125); ** andere Berechnungsformel: $DOD = 1 - \frac{\sum n_{Produkt}}{n_{Gua} \cdot X \cdot 2} \cdot 100\%$

Katalysator bleibt aktiv. Im Vergleich zum Anfangsversuch (siehe Experiment Nr. 3 in Tabelle 5.7) hat sich der Guajacolumsatz halbiert, doch der DOD bleibt nahezu gleich hoch.

Die gelisteten Resultate aus der Literatur für die HDO von Guajacol im Batch-Modus (siehe Tabelle 5.7) sind sehr heterogen, weil sehr verschiedene Reaktionsbedingungen und Katalysatorsysteme verwendet wurden. Dennoch lässt sich daraus entnehmen, dass der in dieser Arbeit genutzte Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5 in Bezug auf Umsatz und DOD vergleichsweise leistungsstark ist.

Tabelle 5.8: Eigenschaften der beiden Chargen CA121 und CA125 des Katalysators 10Ni10Co/H-ZSM-5

Kat. Charge	Si:Al Verhl.	Metallgehalte		BET		H ₂ -TPR		NH ₃ -TPD
		Ni [mmol/g]	Co [mmol/g]	sfa [m ² /g]	mpa [m ² /g]	exp. [mmol/g]	theo. [mmol/g]	
CA121	11	1,6	1,6	275	224	3,8	4,2	0,73
CA125	13	1,6	1,6	298	209	3,7	4,2	0,71

Kat. = Katalysator; Verhl. = Verhältnis von Silizium zu Aluminium, mittels ICP und AAS bestimmt; Metallgehalte von Nickel und Kobalt mittels ICP bestimmt; BET_{sfa} = Oberfläche und BET_{mpa} = Mikroporenfläche; TPR = Temperaturprogrammierte Reduktion mit H₂; TPD = Temperaturprogrammierte Desorption von NH₃; exp. = experimentelle Werte und theo. = theoretische Werte, berechnet auf Grundlage der totalen Reduktion von NiO zu Ni und Co₂O₃ zu Co

Aufgrund der notwendigen Deoxygenierung von zwei Sauerstofffunctionalitäten des Guaiacols werden vermehrt Säurezentren für die Hydrogenolyse beansprucht, was einen erhöhten Energieaufwand für die Bindungsbrechung erfordert. Das entspricht im Detail einer Dissoziationsbindungsenergie von $\text{BDE} = 464 \text{ kJ/mol}$ für die aromatische Hydroxylgruppe und $\text{BDE} = 263 \text{ kJ/mol}$ für die aromatische Methoxygruppe [190]. Im Katalysator reichen die enthaltenen Säurezentren vermutlich aus, denn dies verdeutlicht der hohe Deoxygenierungsgrad von bis zu 88 % im Vergleich zum $\text{DOD}_{\text{Phenol}} = 96 \%$. Durch eine größere Katalysatormenge und dementsprechend höhere Anzahl an Säurezentren könnte jedoch die Deoxygenierung bis zur totalen Sauerstoffeliminierung gesteigert werden. Weiterhin würden höhere Reaktionstemperaturen und längere Reaktionszeiten die katalytische Leistung von 10Ni10Co/H-ZSM-5 in der Guajacol-HDO vervollkommen. Diese Prognose ist vorwiegend an den Ergebnissen der Referenzen in Tabelle 5.7 erkennbar.

Zusammenfassend wird festgehalten, dass der Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5 erfolgreich die Modellverbindung Guajacol mit einem Umsatz von bis zu 97 % und einem DOD bis zu 88 % unter den gegebenen Reaktionsbedingungen deoxygeniert. Der Katalysator verfügt hierbei über genügend Azidität und Reduziervermögen für die beiden funktionellen Gruppen ($\text{Ar}-\text{OH}$ und $\text{Ar}-\text{O}-\text{CH}_3$) im Guajacolgerüst. Eine Optimierung der Reaktionsbedingungen wäre notwendig, um eine komplette Deoxygenierung des Guajacols zu erzielen.

5.1.3. HDO von 2-(2-Methoxyphenoxy)-1-phenylethanon

Um die Eignung des Katalysators für die HDO von größeren Molekülen zu testen, wie sie im ligninhaltigen Ausgangsmaterial zahlreich vorkommen, wurde eine komplexere Modellverbindung in der HDO verwendet. Die am häufigsten im Lignin vorkommende Etherbindung ist die $\beta-\text{O}-4$ -Bindung [46], die daher als Schlüsselbindung in der Degradierung von Lignin betrachtet wird [49]. Aus diesem Grund wurde die Modellverbindung 2-(2-Methoxyphenoxy)-1-phenylethanon mit dieser typischen $\beta-\text{O}-4$ -Bindung hergestellt (siehe Abschnitt 4.1 auf Seite 27) und in HDO-Reaktionen unter Standardbedingungen, also denen der Phenol-HDO, umgesetzt. Lediglich das Katalysator/Edukt-Massenverhältnis wurde aufgrund der Struktur eines Dimers auf 1:10 verdoppelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.9 zusammengefasst. Die Gründe für die niedrige Kohlenstoffbilanz der Experimente liegen in der unvollständigen Identifizierung der Produkte mittels GC, die dadurch in der Kalkulation nicht berücksichtigt wurden.

Tabelle 5.9: Ergebnisse zur HDO von 2-(2-Methoxyphenoxy)-1-phenylethanon mit dem Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5

Experiment (Code)	m-Bilanz [%]	C-Bilanz [%]	Umsatz [%]	DOD [%]
<i>blank</i> *	100	52	0	0
<i>CA101_13</i> *	92	47	100	47
<i>CA135_8</i>	103	46	100	45
<i>CA135_11</i>	99	54	100	45

Reaktionsbedingungen (250 ml-Autoklav): 2,5 Gew.-% 2-(2-Methoxyphenoxy)-1-phenylethanon in 100 ml dest. Wasser und 0,25 g Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5, 1 h, 250 °C, 50 bar H_2 ;

* HDO-Experiment im 25 ml-Autoklav durchgeführt

Ein Blindversuch mit der hergestellten $\beta-\text{O}-4$ -Modellverbindung wurde ohne Katalysator durchgeführt, um einerseits die hydrothermale Stabilität dieser Verbindung zu überprüfen und um

andererseits die HDO ohne Katalysator zu ermitteln. Als Resultat lag das Edukt nach der Reaktion unverändert vor (siehe Experiment *blank* in Tabelle 5.9). Die β -O-4-Modellverbindung wurde somit nicht umgesetzt und ist hydrothermal stabil. Diese Befunde wurden analytisch mittels GC und GC-MS bestätigt. Erst durch Zugabe eines Katalysators erfolgte eine Hydrodeoxygenierung mit einem DOD von bis zu 47 % bei vollständigem Umsatz. In Abbildung 5.8 ist die Produktverteilung der organischen Phase aus der HDO der β -O-4-Modellverbindung (Experiment *CA135_11*) dargestellt, die mittels GC-MS ermittelt wurde. Dabei wurden 66 % der Peaks identifiziert, wobei keine weitere Differenzierung der möglichen Isomere erfolgte. Es entsteht hauptsächlich Ethylbenzen in der HDO, gefolgt von weiteren Monomeren wie Cyclohexanol oder Cyclohexan. Von dem ursprünglichen Dimergerüst sind nur sehr geringe Anteile (0,3 %) als methylierte, hydrierte oder oxydierte Form erkennbar. Diesen Ergebnissen ist eindeutig zu entnehmen, dass durch den Katalysator zunächst die β -O-4-Bindung gespalten wird. Danach erfolgen die typischen Reaktionsschritte der HDO der gespaltenen Verbindung, wie die Hydrogenolyse, Hydrierung oder Isomerisierung.

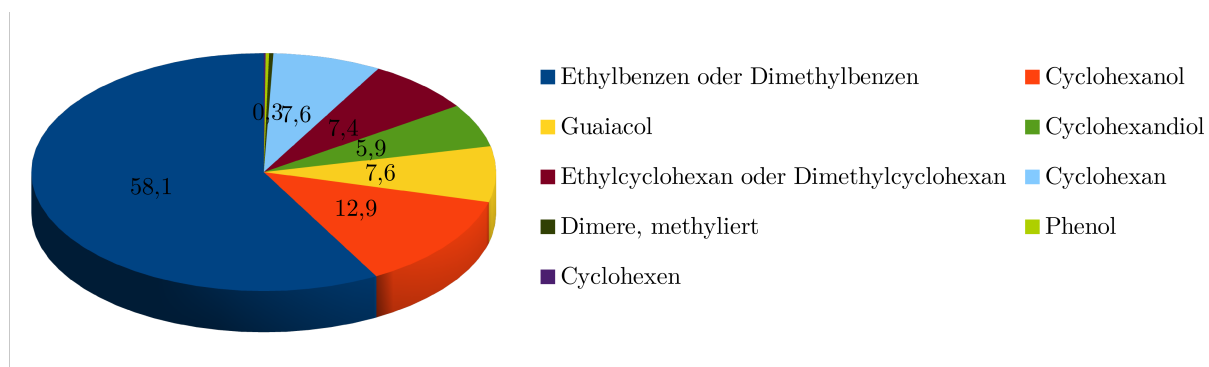


Abbildung 5.8: Produktverteilung der organischen Phase aus der HDO von 2-(2-Methoxyphenoxy)-1-phenylethanon mit 10Ni10Co/H-ZSM-5 (ermittelt via GC-MS)

Weiterhin ist diese Verbindung wegen ihrer Struktur (Dimer) größer als der Porendurchmesser von 0,5 nm des Trägermaterials ZSM-5. In der Literatur ist für das sehr ähnliche Molekül 1-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2-methoxyphenoxy)-1-ethanol mit einer zusätzlichen Hydroxylgruppe eine Größe von 0,9 nm \times 1,4 nm \times 1,2 nm angegeben [191]. Der vollständige Umsatz dieser komplexeren Modellverbindung ist somit ein Indiz dafür, dass die katalytische Reaktion an der äußeren Oberfläche des Katalysators stattfindet. Fragmente des Eduktes und Folgeprodukte wie Guaiacol (0,5 nm \times 0,4 nm [192]) oder Phenol (0,6 nm \times 0,4 nm [193]) sind aufgrund ihrer Größe und unter Vernachlässigung von Stofftransportwiderständen hingegen porengängig, so dass die aktiven Zentren in den Poren des Trägermaterials zusätzlich an der Reaktion beteiligt sein könnten.

Wie bereits in der HDO von Guajacol erwähnt wurde, sind mit zunehmenden Sauerstoff-funktionalitäten des Reaktands weitere Reaktionszentren in Form von Säurezentren im Katalysator erforderlich, um die säurekatalytische Deoxygenierung (Hydrogenolyse) zu fördern. Eine Optimierung der Reaktionsbedingungen (z. B. längere Reaktionszeit) könnte ebenfalls zu einem höheren DOD führen.

5.1.4. Resümee

Mit dem Abschnitt zur HDO der drei Modellverbindungen Phenol, Guajacol und 2-(2-Methoxyphenoxy)-1-phenylethanon wurde demonstriert, dass der Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5 effektiv

diese zu deoxygenieren vermag. Der Katalysator ist in der Lage, verschiedene Sauerstofffunktionalitäten aromatischer Verbindungen ($\text{Ar}-\text{OH}$, $\text{Ar}-\text{O}-\text{CH}_3$ und $\text{Ar}-\text{O}-\text{R}-\text{Ar}'$) zu eliminieren.

Mit zunehmender Funktionalität der Modellverbindung nimmt die Leistung des Katalysators unter gleichbleibenden Reaktionsbedingungen ab. In Abbildung 5.9 ist dieser Trend illustriert. Mögliche Ursachen für dieses Verhalten sind ein erhöhter Bedarf an Azidität und an Energie für die Bindungsbrechung der zunehmenden Sauerstofffunktionalitäten. Eine Anpassung der Reaktionsbedingungen an die HDO der Verbindung Guajacol sowie 2-(2-Methoxyphenoxy)-1-phenylethanon würde eine Leistungssteigerung des Katalysators in deren Deoxygenierung bewirken.

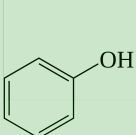
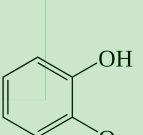
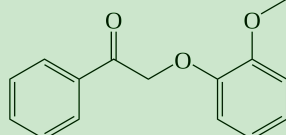
HDO von:			
DOD:	96%	88%	47%
Umsatz:	100%	79%	100%
<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div style="color: blue;">Abnahme der Reaktivität des Katalysators</div> <div style="color: green; text-align: center;">Zunahme der Funktionalitäten der Modellverbindung</div> </div>			

Abbildung 5.9: Vergleich der Ergebnisse der HDO von Phenol, Guajacol und 2-(2-Methoxyphenoxy)-1-phenylethanon mit 10Ni10Co/H-ZSM-5

5.2. Limitierungen der Leistungsfähigkeit des Katalysators

Im vorherigen Abschnitt 5.1.1, der HDO von Phenol (Variation von reaktionstechnischen Parametern), wurden bereits erste Auswirkungen der Prozessführung auf die Katalysatorleistung ermittelt. Mithilfe der HDO von Phenol werden im Folgenden weitere mögliche Einflussfaktoren auf die Effizienz des Katalysators 10Ni10Co/H-ZSM-5 untersucht.

5.2.1. Einfluss der Reduktionsbedingung des Katalysators

Um den Einfluss der vorgeschalteten Reduktionsprozedur für die metallischen Komponenten auf die Leistung des Katalysatorsystems zu untersuchen, wurde ein erweiterter Aufbau für die Batch-Versuche verwendet (schematische Darstellung siehe Abschnitt 4.5.1), der eine direkte Reduktion des Katalysators im Autoklav ermöglicht. Dazu wurde der Katalysator zunächst mit einem externen Rohrofen (*ex situ*) im H_2 -Strom (100 ml/min) bei 550 °C für 6 h vorreduziert und dann im Autoklav nachreduziert (*in situ*) bei 300 °C.

Die sog. *in situ*-Experimente zur HDO von Phenol mit dem Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5 sind in Tabelle 5.10 gelistet. Alle Versuche zeigen eine gleichbleibend hohe katalytische Aktivität in der Deoxygenierung mit einem vollständigen Umsatz des Phenols und einem hohen Deoxygenierungsgrad ($\geq 98\%$). Experiment CA101_8 mit einer anderen Katalysatorcharge (CA101) liefert vergleichbare Ergebnisse wie die Experimente der Charge CA121.

Als Referenz dienten HDO-Tests, bei denen die Reduktion des Katalysators in einem externen Rohrofen (*ex situ*) mit H_2 -Strom (100 ml/min) bei 550 °C für 6 h vor jeder HDO-Reaktion erfolgte, wodurch durchschnittlich ein Deoxygenierungsgrad von 67 % erreicht wurde. Die dazugehörigen Produktselektivitäten sind in Abbildung 5.10 zusammengestellt. Aus der *in situ*-Reduktion ist eine

Tabelle 5.10: Ergebnisse zur HDO von Phenol mit zusätzlicher *in situ*-Reduktion des Katalysators 10Ni10Co/H-ZSM-5

Experiment (Code)	m-Bilanz [%]	C-Bilanz [%]	Umsatz [%]	DOD [%]
<i>blank</i> *	96	100	13	49
CA121_3	99	77	100	98
CA121_4	94	87	100	99
CA121_5	93	61	100	99
CA101_8	97	72	100	98

Reaktionsbedingungen (300 ml-Autoklav): 5 Gew.-% Phenol in 100 ml Wasser, 0,25 g Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5, 1 h, 250 °C, 50 bar H₂, 650 rpm;

* Blank-Test mit 2 g Trägermaterial

Steigerung der Hydriertiefe um 30 % ablesbar. Vermutlich sind alle Aktivzentren auf der Oberfläche verfügbar. Offenbar verursacht der kurzzeitige Kontakt des frisch reduzierten Katalysators mit der Umgebungsluft (nach der *ex situ*-Reduktion) eine Reoxidation der Katalysatoroberfläche, die sich in einem um 1/3 geringeren DOD ausdrückt.

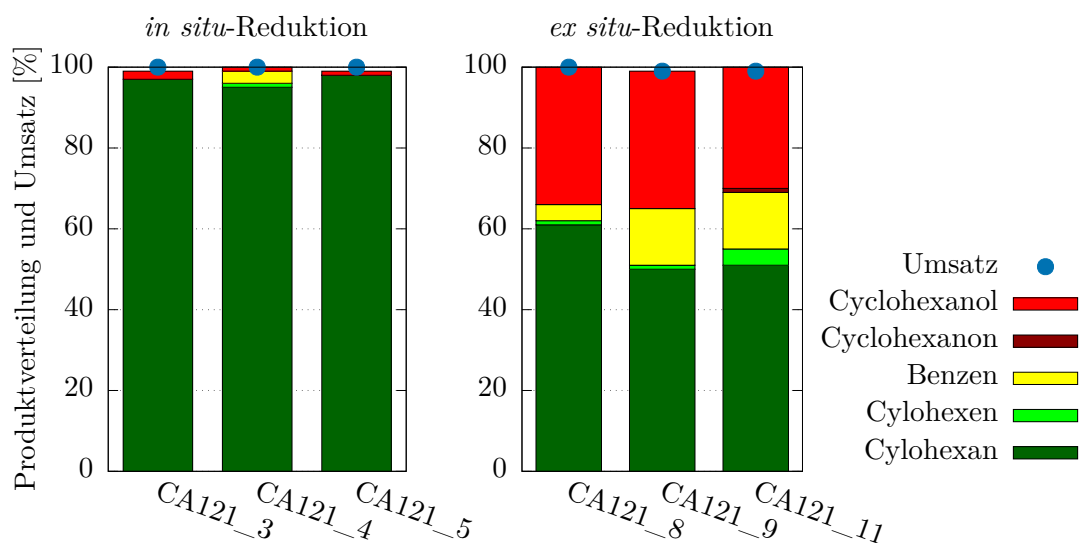


Abbildung 5.10: Produktverteilung der Phenol-HDO mit verschiedenen vorreduziertem Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5 (jeweils drei separate Experimente); Reaktionsbedingungen (300 ml-Autoklav): 5 Gew.-% Phenol in 100 ml Wasser, 250 mg Katalysator CA121, 250 °C, 1 h, 50 bar H₂, 650 rpm

Darüber hinaus verdeutlichen die Ergebnisse der separaten Experimente in Abbildung 5.10 eine sehr gute Reproduzierbarkeit der HDO-Experimente unter denselben Reaktionsbedingungen mit derselben Katalysatorcharge. Zwischen den Katalysatorchargen CA101 und CA121 (siehe Tabelle 5.10) sind die Ergebnisse zur Phenol-HDO ebenfalls präzise.

Die *in situ*-Reduktion des Katalysators vor der Hydrodeoxygenierung verbessert die Aktivität des Katalysators und erlaubt eine höhere Produktivität durch einen hohen Deoxygenierungsgrad.

5.2.2. Einfluss des pH-Wertes

Die Azidität des Katalysators trägt zu dessen Aktivität bei. Diese wird durch die Arbeitsumgebung des Katalysators beeinflusst. In diesem Abschnitt wird daher untersucht, wie sich die Katalysatorleistung in der HDO von Phenol mit unterschiedlichen pH-Werten verhält. Dazu wurde in den HDO-Experimenten mit Phenol der pH-Wert mit Phosphorsäure (H_3PO_4) erniedrigt oder mit wässriger Ammoniaklösung (NH_4OH) erhöht. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind im Diagramm 5.11 grafisch dargestellt.

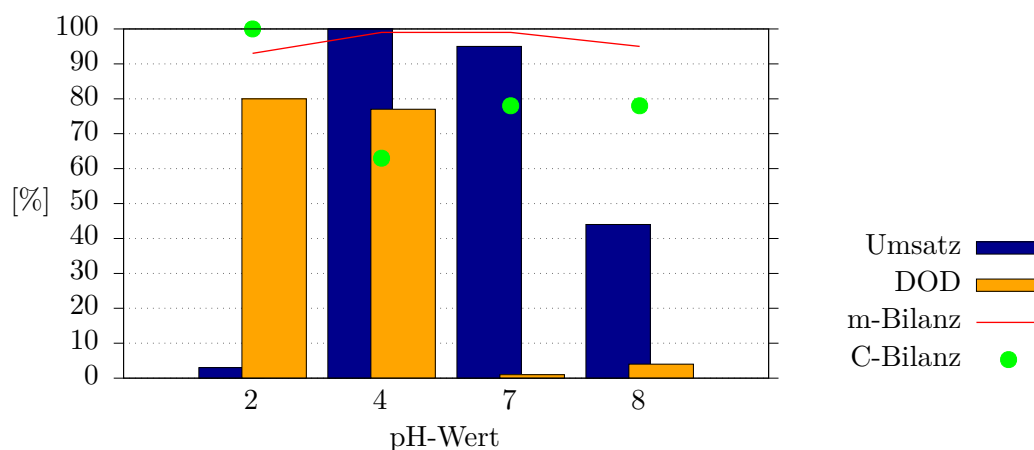


Abbildung 5.11: Ergebnisse zur HDO von Phenol mit dem Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5 bei unterschiedlichen pH-Werten; Reaktionsbedingungen: 5 Gew.-% Phenol in 100 ml Wasser, Katalysator/Edukt-Massenverhältnis = 1:20, 1 h, 250 °C, 50 bar H_2 , 650 rpm

Der Katalysator arbeitet effektiv in einer leicht sauren Lösung mit $\text{pH} = 4$, den üblicherweise eine wässrige Phenollösung besitzt. Im stark sauren Milieu mit $\text{pH} = 2$ war der Katalysator nicht mehr in der Lage Phenol umzusetzen, weil er zerstört wurde. Ein Zusammenbruch der Struktur einhergehend mit Auslaugung der Metalle wurde mittels BET-Methode und Elementaranalyse detektiert. In neutraler bis basischer Umgebung ($\text{pH} 7 - 8$) verliert der Katalysator seine Bifunktionalität. Die Azidität des Trägers wird herabgesetzt, so dass die säurekatalysierte Hydrogenolyse des Phenols nicht mehr möglich ist. Es werden daher überwiegend oxygenierte Produkte gebildet bei einem hohen Phenolumsatz.

5.2.3. Einfluss von Fremdionen

Fremdionen können sich irreversibel an die aktiven Zentren des Katalysators binden (Vergiftung) oder reversibel die aktiven Zentren blockieren (Inhibierung) [151]. Der Effekt von Natrium und Schwefel auf die katalytische HDO von Lignin-stämmigem Ausgangsmaterial wurden genauer studiert.

Einfluss von Natrium

Zunächst wurde der Einfluss von Natriumionen untersucht, da sich diese aufgrund des Herstellungsprozesses in der Schwarzlauge befinden und während der hydrothermalen Nachbehandlung im Ausgangsmaterial verbleiben. Für die Untersuchung des Natriumeinflusses wurde auf die evaluierte HDO von Phenol zurückgegriffen, indem Natriumphenolat – statt Phenol – unter Standardbedingungen in der Testreaktion eingesetzt wurde. Die Natriumphenolatlösung enthält laut

ICP-Analyse Na = 21,58 g/l $\hat{=}$ 0,94 mol/l, pH = 10. Sie wurde verdünnt eingesetzt. Die Experimente wurden so gewählt, dass einerseits eine gleichgroße Menge (3 Gew.-% Natrium) und andererseits ein Überschuss an Natriumionen eingesetzt wurde im Vergleich zur Natriumkonzentration eines HDO-Experimentes mit der hydrothermal vorbehandelten Schwarzlauge.

Tabelle 5.11: Ergebnisse der HDO von Natriumphenolat mit dem Katalysator CA121 (10Ni10Co/H-ZSM-5)

Experiment	Natriumgehalt [Gew.-%]	m-Bilanz [%]	C-Bilanz [%]	Umsatz [%]	DOD [%]
CA121_14	9 Gew.-%	99	57	91	1
CA121_15*	3 Gew.-%	99	100	90	1

Reaktionsbedingungen (250 ml -Autoklav): Natriumphenolat in 100 ml dest. Wasser und 250 mg Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5, 1 h, 250 °C, 50 bar H₂, 650 rpm;

* Zusatz von 2 g Phenol

Die Ergebnisse der HDO von Natriumphenolat sind in Tabelle 5.11 aufgeführt. Es ist deutlich ein inhibitorischer Effekt des Natriums auf die HDO mit dem Katalysatorsystem 10Ni10Co/H-ZSM-5 (CA121) erkennbar, denn es erfolgt ein hoher Umsatz des Natriumphenolats, jedoch exklusiv zu dem oxygenierten Produkt Cyclohexanol (99% Selektivität). Es war ausschließlich die hydrierende Funktion des Katalysators durch seine Metallzentren aktiv. Die Hydrogenolyse wurde durch die Natriumionen unterdrückt, weil ein Ionenaustausch der Protonen des Zeolithen ZSM-5 gegen die Natriumionen erfolgte (siehe Abbildung 5.12). Die Natriumphenolat-Lösung setzte zudem die effektive Azidität des Katalysators herab, da sie im basischen Bereich mit pH = 9 lag. Der optimale Arbeitsbereich des Katalysators befindet sich im leicht Säuren mit pH = 4. Selbst die HDO mit einer Natriumphenolat-Lösung (siehe Experiment CA121_15 in Tabelle 5.11), die 2/3 weniger Natriumionen enthält als das Experiment CA121_14, führte zum selben Resultat. Die Beimischung von Phenol erniedrigte zwar den pH-Wert der Ausgangslösung, verändert aber nichts am Ergebnis.

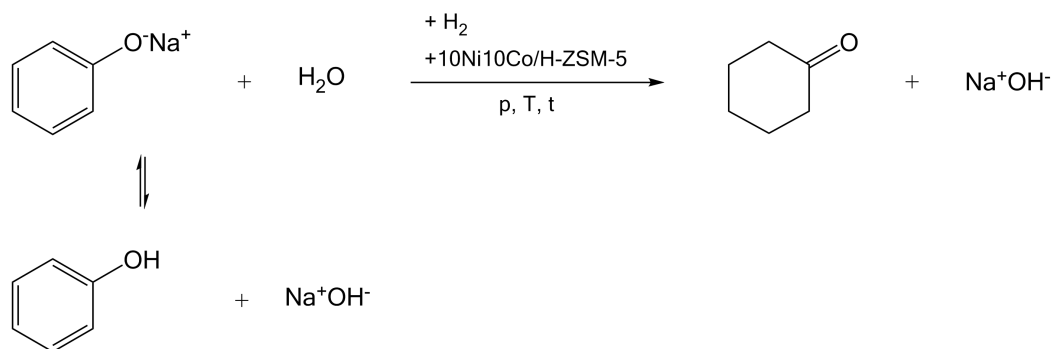


Abbildung 5.12: Reaktionsschema der HDO von Natriumphenolat mit dem Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5

In der Konsequenz sind Natriumionen ein starkes Katalysatorgift in der Hydrodeoxygenierung von Lignin-stämmigem Ausgangsmaterial mit diesem bifunktionellen Katalysator.

Einfluss von Schwefel

Schwefel ist ebenfalls in der Schwarzlauge enthalten und gilt bekanntlich als starkes Katalysatorgift, sowohl für edle Metalle [67, 72], als auch für Nickel [151, 194, 195]. Der natürliche Schwe-

felanteil im Holz ist dabei vernachlässigbar gering mit weniger als 0,02 Gew.-% Schwefel [196]. Durch den schwefelsauren Aufschluss des Holzes während der Papierherstellung verbleibt in der Schwarzlauge bis zu 1 Gew.-% Schwefel, der auch durch den anschließenden HTL-Prozess erhalten bleibt. Deshalb wurde ein HDO-Experiment mit Phenol unter Zusatz einer Schwefelverbindung (1 Gew.-% Dimethyldisulfid in Bezug auf eingesetztes Phenol) durchgeführt. Die Ergebnisse dazu sind in Tabelle 5.12 gelistet.

Tabelle 5.12: Ergebnisse zur HDO von Phenol ohne bzw. mit Schwefelquelle mit dem Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5

HDO	Experiment (Code)	Umsatz [%]	DOD [%]	C-Bilanz [%]	m-Bilanz [%]
ohne Schwefel	CA101_4*	82	96	75	91
mit Schwefel**	CA101_15*	56	86	54	n.d.
ohne Schwefel	CA146_8	80	37	100	99
mit Schwefel**	CA146_9	5	9	105	99

Reaktionsbedingungen: 5 Gew.-% Phenol in dest. Wasser, 1 h, 250 °C, 50 bar H₂, 650 rpm, Katalysator/Phenol-Massenverhältnis = 1:20;

* HDO-Experiment im 25 ml -Autoklav durchgeführt

** Zusatz von 1 Gew.-% Dimethyldisulfid

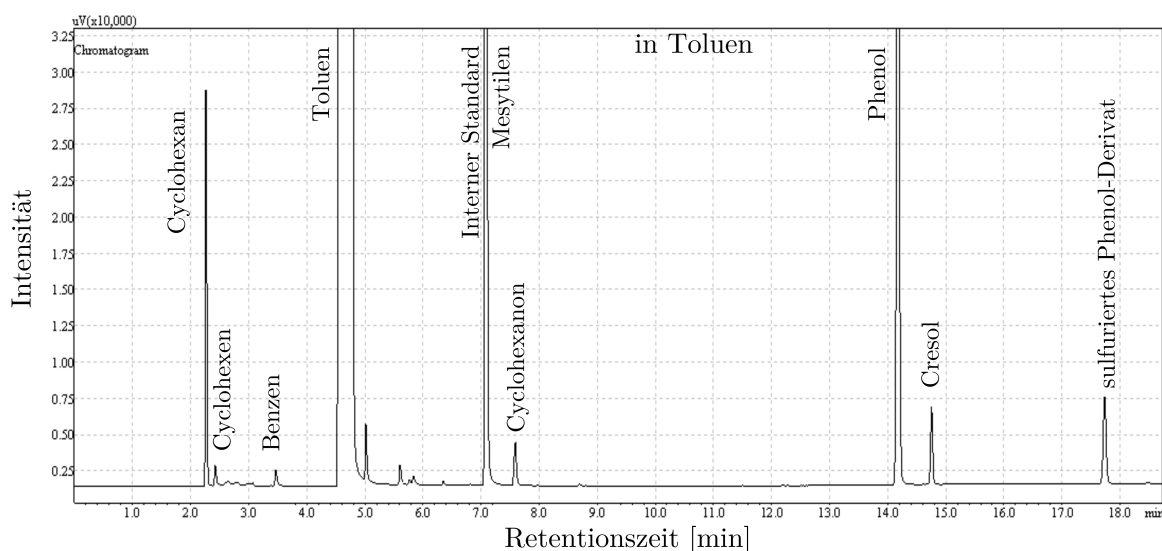


Abbildung 5.13: Gaschromatogramm der Produktphase von der HDO mit Phenol und Dimethyldisulfid mit dem Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5 (Experiment CA101_15)

Das zunächst im kleinen Autoklav (25 ml) durchgeführte Experiment CA101_15 mit Schwefelzusatz zeigt eine Abnahme der Katalysatoraktivität (Phenolumsatz) um 1/3 im Vergleich zur HDO ohne Schwefelzusatz (siehe Experiment CA101_4 in Tabelle 5.12). Der Grad der Deoxygenierung ist jedoch annähernd gleich hoch. Somit scheint Schwefel lediglich die hydrierenden Eigenschaften des Nickels zu beeinträchtigen, jedoch nicht die sauren Eigenschaften des Katalysators 10Ni10Co/H-ZSM-5. Die Produktanalyse mittels Routine-GC und GC-MS der organischen Produktphase (in Toluol) liefert neben den typischen HDO-Produkten methylierte und sulfurierte

Phenolderivate, die im Gaschromatogramm in Abbildung 5.13 dargestellt sind. Das Dimethyldisulfid (DMDS) wird folglich in der HDO-Reaktion ebenfalls umgesetzt.

Wegen der besseren C-Bilanz in den größeren Autoklaven wurde ein weiterer Versuch im 250 ml-Autoklav mit einer anderen aber vergleichbaren Katalysatorcharge durchgeführt (siehe Experiment *CA146_8* und *CA146_9* in Tabelle 5.12). In diesem Versuch läuft die Phenol-HDO ohne Schwefelzusatz in Experiment *CA146_8* unvollständig ab mit einem DOD = 37 %. Der HDO-Versuch mit Schwefel in Experiment *CA146_9* verdeutlicht dadurch die rapide Deaktivierung des Katalysators, denn sowohl der Phenolumsatz als auch der Deoxygenierungsgrad sind stark gesunken. Daraus ist zu schließen, dass die metallischen Zentren des Katalysators durch den Schwefel blockiert werden. Aus der Literatur ist bekannt, dass Schwefel dissoziativ von Nickel chemisorbiert wird [151]. In der Produktphase (in Dodecan) wurden mittels GC-MS Schwefelverbindungen wie Methylsulfid und Dimethylsulfid gefunden. Dies bestätigt, dass DMDS unter hydrothermalen Bedingungen dissoziiert und als Katalysatorgift reagiert.

In der Wahl des Ausgangsmaterials für HDO-Reaktionen muss die Empfindlichkeit des Katalysators 10Ni10Co/H-ZSM-5 gegen Verunreinigungen mit Schwefel berücksichtigt werden.

5.2.4. Koksbildung

Eines der bedeutendsten Probleme in der katalytischen HDO von Bioölen ist die Ablagerung von kohlenstoffhaltigen Verbindungen (Koks) auf der Oberfläche des Katalysators. Dadurch werden Adsorptionsvorgänge an der Katalysatoroberfläche und Stofftransportprozesse in den Poren eingeschränkt bzw. komplett unterbunden [74, 88, 151].

Mit Hilfe der Elementaranalyse wurden die Kohlenstoffablagerungen am gebrauchten Katalysator nach der Phenol-HDO unter Standardreaktionsbedingungen bestimmt (siehe Anhang Tabelle A.4 auf Seite 124) und die Ergebnisse in Form eines Streudiagramms in Abbildung 5.14 dargestellt. Im Allgemeinen ist die Ablagerung sehr gering mit maximal 2 Gew.-% Kohlenstoff, meistens weniger als 1 Gew.-% Kohlenstoff. Ausnahmen bilden die Experimente unter abgewandelten Reaktionsbedingungen, die im Diagramm andersfarbig markiert sind. Mit erhöhter Reaktionstemperatur, Reaktionszeit und Phenolkonzentration erfolgt eine vermehrte Kohlenstoffablagerung. Ohne diese abweichenden Reaktionsparameter liegt die durchschnittliche Ablagerung in der Phenol-HDO bei 1,1 Gew.-% Kohlenstoff. Es ist bekannt, dass die Bildung von Koks durch starke Brønsted-saure Zentren des Katalysators gefördert, aber durch bimetallische Katalysatoren (Legierungen) reduziert wird [64, 65, 68, 88, 157]. Die ermittelte geringe Kohlenstoffbildung in der Phenol-HDO belegt somit das optimale Gleichgewicht der aziden und hydrierenden Eigenschaften des Katalysators 10Ni10Co/H-ZSM-5, ohne erhöhte Kohlenstoffablagerungen zu verursachen.

Weiterhin ist aus der Literatur bekannt, dass Verbindungen mit mehreren Sauerstofffunktionalitäten zu einer verstärkten Koksbildung führen [104, 110, 158, 159]. Folglich müssten die Hydrodeoxygenierungen mit den komplexeren Modellverbindungen Guajacol und 2-(2-Methoxyphenoxy)-1-phenylethanon im Vergleich zu Phenol eine erhöhte Ablagerung von Kohlenstoff ergeben. Die Elementaranalysen belegen dies. Durchschnittlich wurden in der Guajacol-HDO 2,9 Gew.-% Kohlenstoff auf den Katalysatoren gefunden. Für die HDO der Modellverbindung 2-(2-Methoxyphenoxy)-1-phenylethanon wurden durchschnittlich 3,1 Gew.-% Kohlenstoff ermittelt.

Im Allgemeinen ist die Bildung von Kohlenstoff in der HDO von Phenol, Guajacol und 2-(2-Methoxyphenoxy)-1-phenylethanon mit dem Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5 sehr gering. Längere Reaktionszeiten, höhere Reaktionstemperaturen und höhere Eduktkonzentrationen führen zu einer leicht erhöhten Kohlenstoffablagerung am Katalysator. Die gewonnenen Befunde verdeutlichen erneut die Leistungsfähigkeit des Katalysators, der die verschiedenen Modellverbindungen zu deoxygenieren vermag und dabei eine geringe Koksbildung verursacht.

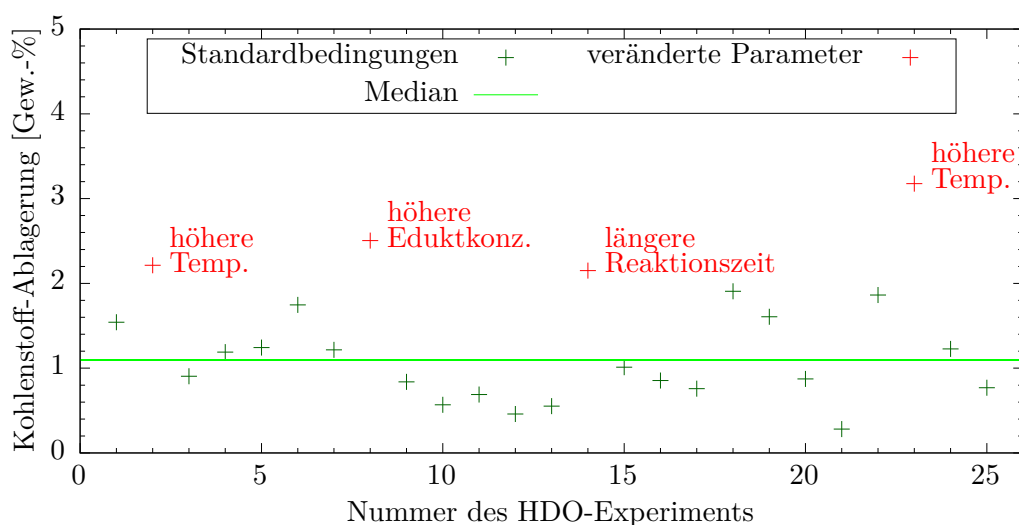


Abbildung 5.14: Kohlenstoffablagerungen am gebrauchten Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5 nach den HDO-Experimenten; Reaktionsbedingungen: 5 Gew.-% Phenol in 100 ml Wasser, Katalysator/Edukt-Massenverhältnis = 1:20, 1 h, 250 °C, 50 bar H₂, 650 rpm

5.2.5. Resümee

Die Untersuchungen zu den Limitierungen der Katalysatoreffektivität haben gezeigt, dass eine Leistungssteigerung des Katalysators in Bezug auf einen höheren Deoxygenierungsgrad erfolgt, wenn eine *in situ*-Reduktion des Katalysators vor der Hydrodeoxygenierung durchgeführt wird. In der Phenol-HDO arbeitet der Katalysator am effektivsten in einer leicht sauren Lösung mit einem pH = 4, wie es bei der HDO von Phenol üblicherweise gegeben ist. Als starkes Katalysatorgift in der Phenol-HDO hat sich das Fremdion Natrium erwiesen, weil die erforderliche Azidität des Trägers durch Ionenaustausch gemindert wird. Schwefel im Ausgangsmaterial beeinträchtigt ebenfalls die Leistungsfähigkeit des Katalysators, weil die hydrierenden Eigenschaften des Nickels blockiert werden. Es wird nur sehr wenig Koks in der HDO von Phenol, Guajacol und 2-(2-Methoxyphenoxy)-1-phenylethanon mit dem Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5 gebildet.

5.3. Hydrothermale Stabilität und Wiederverwendbarkeit des Katalysators

Um die Stabilität des Katalysators zu ermitteln, wurde dieser einerseits einem hydrothermalen Stresstest unterzogen und andererseits wurden wiederholt HDO-Experimente mit demselben gebrauchten Katalysatormaterial durchgeführt. Eine Kombination beider Experimente wurde ebenfalls realisiert.

5.3.1. Hydrothermale Stabilität des Katalysators

Der Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5 wurde für mindestens 24 Stunden unter hydrothermalen Bedingungen (im 250 ml-Autoklav mit 100 ml dest. Wasser bei 250 °C und 50 bar N₂) gestresst. Wegen der Verwendung verschiedener Katalysatorchargen sind leichte Unterschiede in den Eigenschaften gegeben. Die durchgeführten Stresstests mit verschiedenen Parametern sind in Tabelle 5.13 aufgelistet. Anschließend erfolgte eine ausführliche Charakterisierung des hydrothermal be-

handelten Katalysators im Vergleich zum frischen Material, die im folgenden näher betrachtet wird.

Tabelle 5.13: Durchgeführte Stresstests mit dem Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5

Katalysator Code	Katalysatorgewicht der Charge	Reaktionszeit
CA136s	1 Gew.-% CA136	1 Tag
CA127s*	1 Gew.-% CA127	3 Tage
CA146s1	4 Gew.-% CA146	1 Tag
CA146s2	10 Gew.-% CA146	1 Tag
CA146s3	13 Gew.-% CA146	1 Tag

Hydrothermale Behandlung der verschiedenen Chargen des Katalysators 10Ni10Co/H-ZSM-5 im 250 ml-Autoklav mit 100 ml dest. Wasser bei 250 °C und 50 bar N₂-Atmosphäre

* mit Base vorbehandelter Träger

Elementaranalyse

Die hydrothermal behandelten Katalysatoren zeigten eine unterschiedlich starke Auslaugung der Elemente Nickel, Kobalt, Aluminium und Silizium. Das Leaching (Auslaugung) wurde durch die Elementaranalysen der Reaktionslösungen bestimmt und die Ergebnisse dazu sind in der Abbildung 5.15 dargestellt. Nach einer Behandlungszeit von einem Tag (siehe Katalysator CA136s),

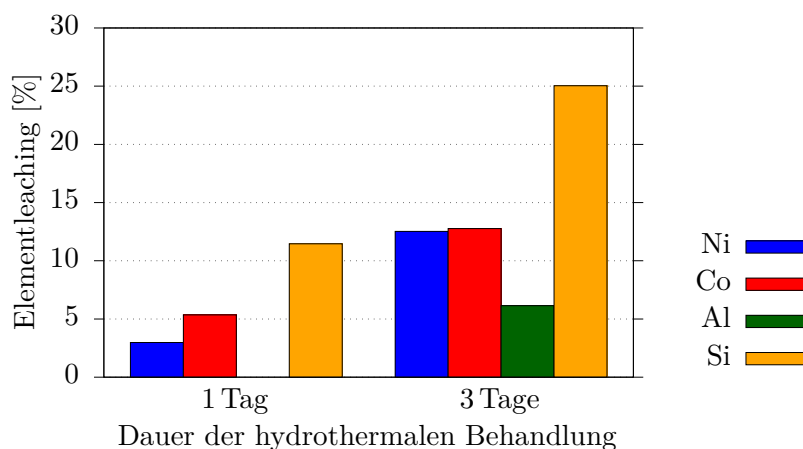


Abbildung 5.15: Ergebnisse zur Auslaugung der Elemente durch die hydrothermale Behandlung des Katalysators 10Ni10Co/H-ZSM-5 mit verschiedener Behandlungszeit

werden maximal 5 Gew.-% Nickel und Kobalt aus dem Katalysator gelöst. Das im Gerüst befindliche Aluminium bleibt erhalten. Das Metall-Leaching ist allerdings nach längerer Behandlungszeit von 3 Tagen mit ca. 13 Gew.-% Nickel und Kobalt erkennbar (siehe Katalysator CA127s). Aluminium wird ebenfalls aus dem Katalysator gelaugt. Deutlich zu verzeichnen ist stets ein Siliziumverlust des Katalysators, wobei sich dieser durch die längere Behandlungszeit im Vergleich zur kürzen Behandlung verdoppelt hat.

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) ist eine weitere Methode der Elementanalyse, um unter anderem die chemische Zusammensetzung der Oberfläche von Festkörpern zu bestimmen.

Dabei entspricht die Informationstiefe nur einer Oberflächenschicht von wenigen Atomlagen (2-5 nm) [197]. In Tabelle 5.14 ist die aus den XPS-Spektren der frischen Katalysatoren (*CA136* und *CA127*) sowie der gestressten Katalysatoren (*CA136s* und *CA127s*) mit unterschiedlich langer Behandlungszeit ermittelte Elementzusammensetzung dargestellt. Aus der Tabelle wird ersichtlich, dass im frischen Katalysator *CA136* die Oberfläche zu ungefähr gleichen Teilen mit Nickel (11 Gew.-%) und Kobalt (10 Gew.-%) bedeckt ist. Mit der hydrothermalen Stressung für einen Tag (*CA136s*) verschiebt sich dieses Verhältnis zu einem fast doppelt so hohen Kobaltanteil mit 19 Gew.-%. Alle anderen Elemente sind dementsprechend mit einem geringeren Anteil vertreten. Diese Effekte wurden auch für alle anderen Katalysatoren aus Tabelle 5.13 beobachtet. Nach der hydrothermalen Behandlung über drei Tage (siehe Katalysator *CA127s* in Tabelle 5.14) ist der Gewichtsanteil für Aluminium und Kobalt gestiegen. Dieser ist erneut für Kobalt besonders ausgeprägt (von 5 Gew.-% auf 11 Gew.-%). Die besonders starke Erhöhung des Kobaltgehalts im Vergleich zu den anderen Metallen belegt generell eine Anreicherung von Kobalt an der Katalysatoroberfläche nach der hydrothermalen Stressung.

Tabelle 5.14: Elementzusammensetzung der nahen Oberfläche der frischen (*CA136* bzw. *CA127*) und gestressten (*CA136s* bzw. *CA127s*) Katalysatoren 10Ni10Co/H-ZSM-5 mittels XPS

Element	<i>CA136</i>		<i>CA136s</i>		<i>CA127</i>		<i>CA127s</i> *	
	[at%]	[Gew.-%]	[at%]	[Gew.-%]	[at%]	[Gew.-%]	[at%]	[Gew.-%]
C 1s	7	3	7	3	12	7	5	3
Ni 2p	4	11	4	9	2	6	3	7
O 1s	50	34	51	33	56	43	55	39
Si 2p	21	26	21	24	25	34	26	33
Co 2p	4	10	8	19	2	5	4	11
Al 2p	13	16	10	11	3	4	6	7

s = stressed: Hydrothermale Behandlung im 250 ml-Autoklav für 1 Tag bei 250 °C und 50 bar N₂;

at% = Atomprozent;

* Hydrothermale Behandlung für 3 Tage

Tieftemperatur-Stickstoffadsorption

Die mittels der Elementaranalysen detektierte Veränderung der Katalysatorzusammensetzung steht in Zusammenhang mit den Veränderungen der Oberflächentextur, die mit Hilfe von Stickstoffadsorptionsmessungen an den Katalysatoren bestimmt wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.15 aufgeführt. Zwischen den frischen Katalysatoren *CA127* und *CA136* sind bereits Unterschiede in der BET-Oberfläche erkennbar. Katalysator *CA127* besitzt zwar eine kleinere spezifische Oberfläche, aber eine größere Mikroporenfläche als Katalysator *CA136*. Ursache ist die abweichende Herstellung der Katalysatoren: für *CA127* wurde modifiziertes H-ZSM-5 verwendet (siehe Anhang Tabelle A.2). Ungeachtet dessen nahm die spezifische BET-Oberfläche der hydrothermal gestressten Katalysatoren stets leicht ab. Denselben Trend zeigte die Mikroporenfläche. Im Gegensatz dazu vergrößerte sich die externe Oberfläche. Folglich haben sich Mesoporen ausgebildet. Mit steigender hydrothormaler Behandlungsdauer des Katalysators (siehe Katalysator *CA127s*) verstärkt sich das Ausmaß der textuellen Veränderungen.

Röntgendiffraktometrie

Einen wichtigen Hinweis auf die partielle Zerstörung des Katalysators während der hydrothermalen Stresstests lieferten die XRD-Aufnahmen der Katalysatoren. Die Identifizierung der kristalli-

Tabelle 5.15: Strukturelle Eigenschaften der frischen und gestressten Katalysatoren (10Ni10Co/H-ZSM-5) ermittelt durch Tieftemperatur-Stickstoffadsorption (BET-Methode)

Katalysator Code	BET Oberfläche [m ² /g]	Mikroporen Oberfläche [m ² /g]	Mikroporen Volumen [cm ³ /g]	Mesoporen Volumen [cm ³ /g]	Externe Oberfläche [m ² /g]
CA127	260	199	0,08	0,16	61
CA127s*	227	38	0,03	0,49	189
CA136	316	274	0,12	0,12	42
CA136s	294	112	0,06	0,53	183

s = stressed: Hydrothermale Behandlung im 250 ml-Autoklav für 1 Tag bei 250 °C und 50 bar N₂;

* Hydrothermale Behandlung für 3 Tage

nen Phasen erfolgte mit Hilfe der Pulverdatenbank des *International Centre of Diffraction Data* [178]. Als Beispiel ist das Diffraktogramm des für 1 Tag gestressten Katalysators (CA136s) im Vergleich zum frischen Katalysator (CA136) in Abbildung 5.16 dargestellt. Zusätzlich ist die XRD-Aufnahme des reinen Trägermaterials (H-ZSM-5) abgebildet. Die typischen Reflexe des H-ZSM-5 bei kleinen Winkeln bis 10° blieben für den frischen und gebrauchten Katalysator erhalten.

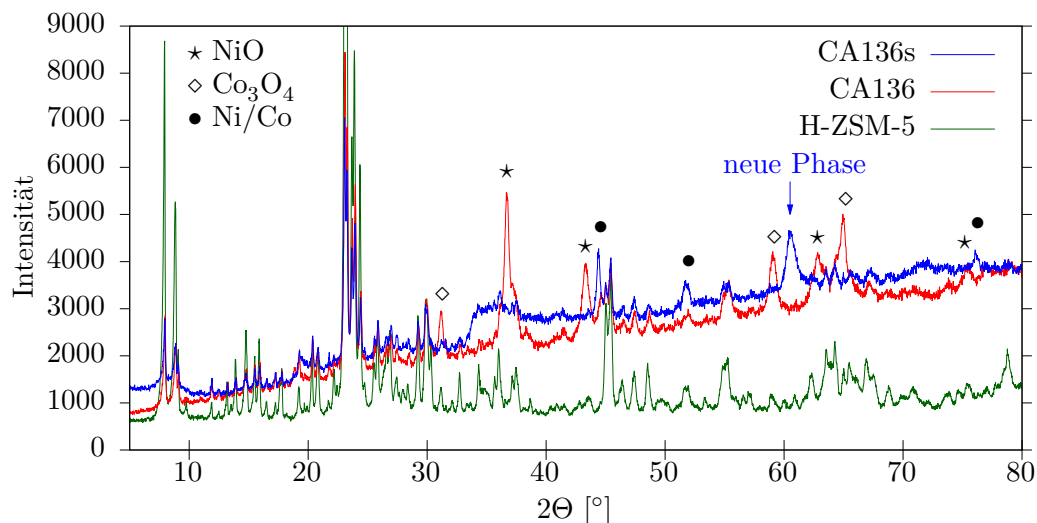


Abbildung 5.16: Röntgendiffraktogramme des frischen (CA136) und des hydrothermal gestressten (CA136s) Katalysators 10Ni10Co/H-ZSM-5 sowie des Trägermaterials H-ZSM-5

Die Kristallinität des Katalysators wird durch die Halbwertsbreite der jeweiligen Reflexe repräsentiert. Sie nahm ebenfalls nur unwesentlich ab. Es sind einige Veränderungen der Reflexlagen im gestressten Katalysator im Vergleich zum frischen Katalysator erkennbar. Beispielsweise sinkt die Intensität der Reflexe bei den Positionen 31°, 37°, 43°, 59°, 63°, 65° und 75°, die den Metalloxiden zuzuordnen sind. Dafür intensivieren sich die Reflexe der Nickel-Kobalt-Legierung bei den Positionen 44°, 52° und 76°. Es veränderten sich somit nur die Oxidationszustände der Metalle Nickel und Kobalt. Dieser Wechsel der Oxidationszustände liegt in der externen Reduzierung des Katalysators vor der hydrothermalen Stressung begründet. Auffallend ist das neu generierte Signal bei der Position 60°, das auf die Bildung einer neuen Phase deutet. Dabei handelt es sich um ein Kobaltsilikat. Die Reflexlage für NiAlO₄ ist sehr ähnlich, sodass auch gemischte Silikate

für diese neue Phase vorliegen könnten. Dies ist die einzige irreversible strukturelle Änderung des Katalysators, die mittels XRD gefunden wurde. Die Trägerstruktur bleibt erhalten.

Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie und die zusätzliche Identifizierung der Partikelzusammensetzung mittels EDX des frischen Katalysators *CA136* und des hydrothermal gestressten Katalysators *CA136s* (für 1 Tag) bestätigen dessen strukturelle Veränderung. In Abbildung 5.17 sind die TEM-Aufnahmen dargestellt. Während der Stressung haben sich kobaltreiche Schichtsilikate mit 1 nm Abstand zueinander gebildet. Zudem minimierte sich die Größe der Partikel von 90 nm auf 10 nm - 25 nm. In der frischen Probe (*CA136*) lag ein Nickelüberschuss in den größeren Partikeln und ein Kobaltüberschuss in den kleineren Partikeln vor. Insgesamt besteht der Metallanteil der Katalysatoroberfläche zu gleichen Teilen aus Nickel und Kobalt (siehe XPS-Analyse in Tabelle 5.14). Ein leichter Nickelüberschuss der Partikel verblieb nach der hydrothermalen Stressung des Katalysators *CA136s*. Der Kobaltüberschuss, der ebenfalls mittels XPS detektiert wurde, formierte sich hingegen zu den Schichtsilikaten.

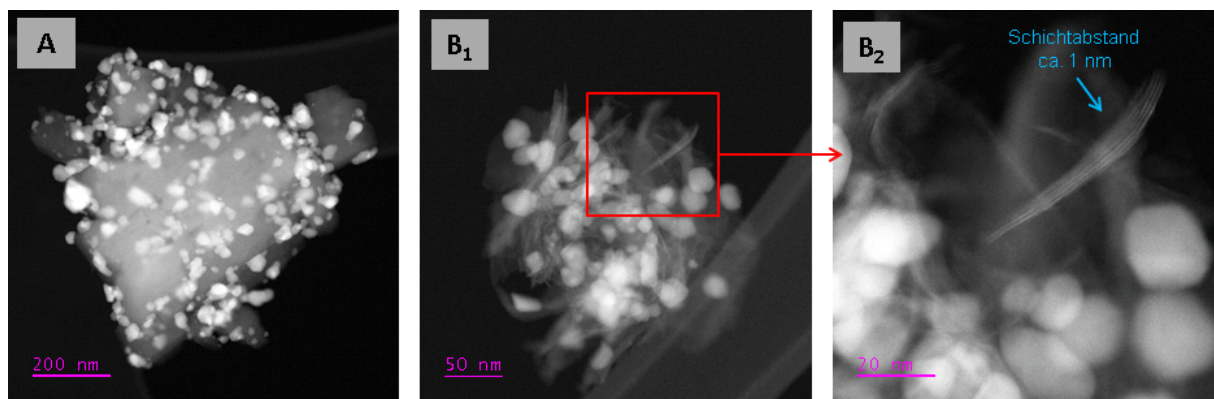


Abbildung 5.17: TEM-Aufnahmen des frischen (*CA136*, Foto A) und hydrothermal behandelten Katalysators (*CA136s*, Fotos B₁ und B₂) 10Ni10Co/H-ZSM-5

Azidität

Die hydrothermal gestressten Katalysatoren wurden mit beiden Methoden – der temperaturprogrammierten Ammoniak-Desorption (NH₃-TPD) und der Infrarotspektroskopie von adsorbiertem Pyridin (py-IR) – untersucht, um Aussagen zur Art der Azidität zu treffen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.16 gelistet. Zudem sind in Abbildung 5.18 die Spektren der py-IR der frischen und gestressten Katalysatoren illustriert. Dabei werden die Peakflächen der Signale bei $1545 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ (PyH⁺) und bei $1451 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ (L-Py) ins Verhältnis zueinander gestellt, wobei erstere für die Brønsted-sauren Zentren (BAS) und letztere für die Lewis-sauren Zentren (LAS) des Katalysators stehen [198].

Aus der Tabelle 5.16 ist zu entnehmen, dass in allen Fällen die mittels der NH₃-TPD ermittelte absolute Azidität nach der hydrothermalen Behandlung der Katalysatoren abnimmt. Die Azidität des für einen Tag gestressten Katalysators *CA136s* ist beispielsweise um 1/4 geringer im Vergleich zum frischen Katalysator (*CA136*). Der für drei Tage hydrothermal behandelte Katalysator *CA127s* verlor hingegen die Hälfte seiner ursprünglichen Azidität, was im Zusammenhang mit der erhöhten Auslaugung der Elemente Si, Al, Ni und Co in diesem Katalysator steht.

Tabelle 5.16: Azidität der frischen und gestressten Katalysatoren (10Ni10Co/H-ZSM-5)

Katalysator Code	Gesamtazidität NH ₃ -TPD [mmol/g]	Art der Azidität (py-IR)		
		Gesamtintensität [Peakfläche]	BAS [%]	LAS [%]
CA136	0,93	11,0	15	85
CA136s	0,73	19,1	11	89
CA127	0,65	11,4	23	77
CA127s*	0,30	8,8	16	84

s = stressed: Hydrothermale Behandlung im 250 ml-Autoklav für 1 Tag (bzw.

* für 3 Tage) bei 250 °C und 50 bar N₂; BAS = Brønsted-saure Zentren;

LAS = Lewis-saure Zentren

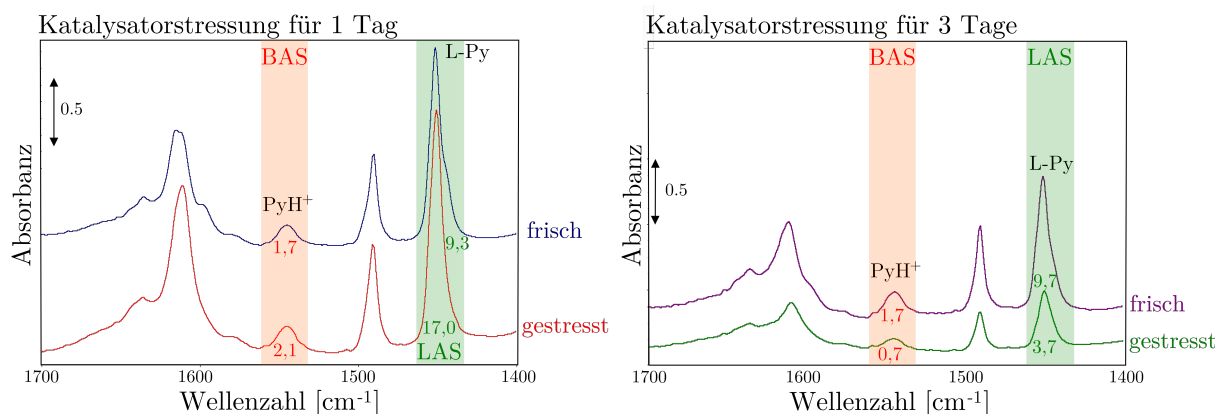


Abbildung 5.18: Pyridin-IR-Spektren vom frischen (CA136 bzw. CA127) und vom hydrothermal gestressten Katalysator CA136s bzw. CA127s (10Ni10Co/H-ZSM-5), gemessen bei 150 °C; die Flächen der Brønsted-aziden Zentren (BAS) zu Lewis-aziden Zentren (LAS) werden durch die Zahlen unter den Peaks wieder gegeben

Die mittels py-IR bestimmte Gesamtintensität steigt sogar mit der kürzeren Stressung des Katalysators (CA136s), wobei das Verhältnis der Azidität von LAS zu BAS nahezu unverändert bleibt. Hierbei hat sich vermutlich die Zugänglichkeit der Säurezentren verbessert, wie es in der Literatur beschrieben wird [199, 200]. Erst mit einer längeren Behandlungsdauer des Katalysators (CA127s) von drei Tagen nimmt die Gesamtintensität ab und der BAS-Anteil im Katalysator verringert sich. Dieser höhere LAS-Anteil kann mit Zuhilfenahme der eigenen Befunde und Literaturangaben wie folgt erklärt werden: Durch die hydrothermale Stressung des Katalysators werden Teile des Silizium-Aluminium-Gerüsts (Si–OH-Gruppen) des Trägers zerstört und erodiert, was sich in der Generierung von Mesoporen widerspiegelt. Das Aluminium wird jedoch nicht aus dem Katalysator herausgelöst, sondern verbleibt als extra-framework Al₃⁺-Spezies und agiert fortan als Lewis-Säure [1, 87, 142, 199, 201].

Abhängigkeit von der Katalysatormenge

Die hydrothermale Stressung des Katalysators 10Ni10Co/H-ZSM-5 wurde zusätzlich in Abhängigkeit von der eingesetzten Katalysatormenge untersucht. Dazu wurde ein größerer Katalysatoransatz (50 g) mit der Charge CA146 hergestellt. Die Ergebnisse der Elementaranalysen zum Leaching sind in Abbildung 5.19 grafisch dargestellt.

Mit zunehmender Katalysatormenge steigt der Gehalt an Silizium in der Reaktionslösung. Die Metalle Nickel, Kobalt oder Aluminium zeigen nicht diesen Trend. Hierbei liegt das Metall-Leaching unter 2,3 %. Wird jedoch das spezifische Leaching jeweils auf 1 g Katalysator normiert, so erfährt die geringste Katalysatormenge *CA146s1* die stärkste Auslaugung im Vergleich zur größten Katalysatormenge *CA146s3* mit der geringsten Auslaugung. Folglich wird die hydrothermale Behandlung des Katalysators *CA146* durch eine geringe Katalysatorbeladung im Autoklav in Bezug auf Elementleaching und Strukturveränderung intensiviert.

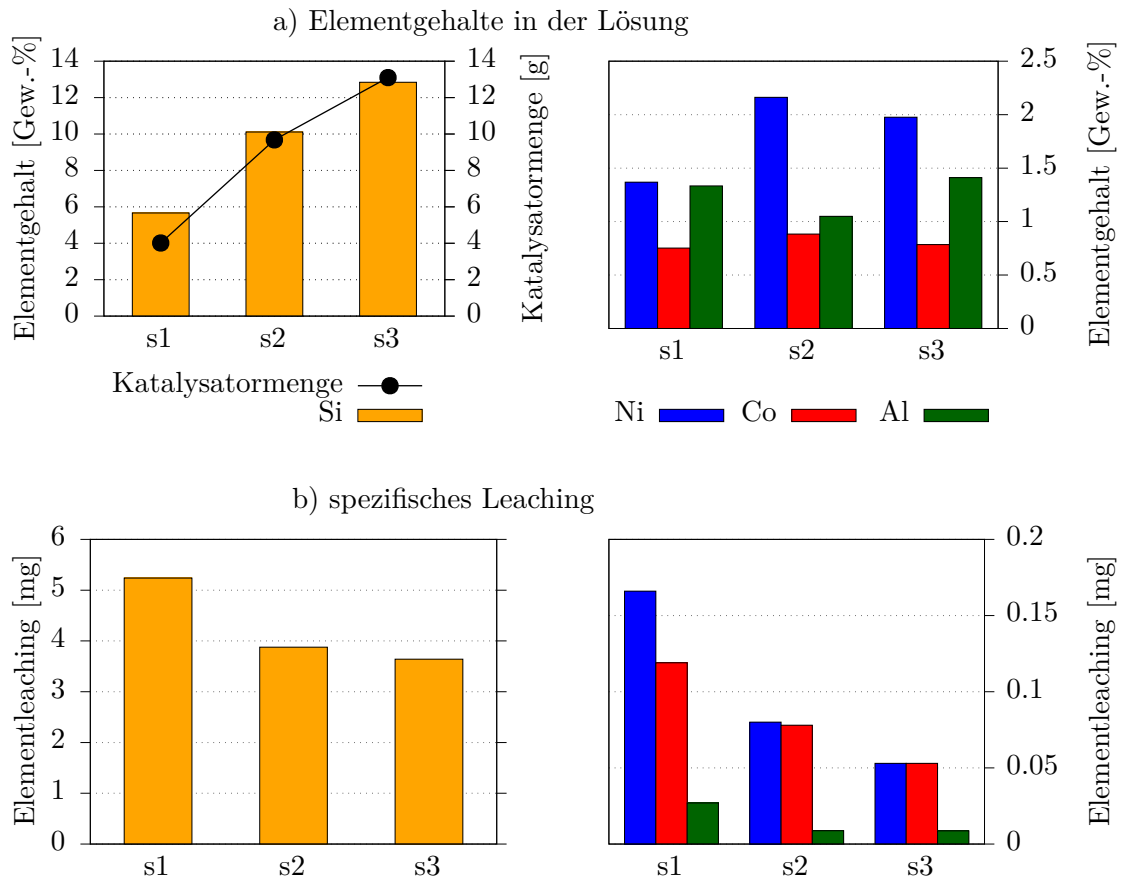


Abbildung 5.19: Ergebnisse zur Auslaugung der Elemente durch die hydrothermale Behandlung des Katalysators 10Ni10Co/H-ZSM-5 (*CA146s1* bis *CA146s3*) in Abhängigkeit von der eingesetzten Katalysatormenge; a) Elementgehalte der Reaktionslösung; b) spezifisches Elementleaching je Gramm Katalysator

Die hydrothermale Behandlung der Katalysatoren über 24 Stunden führte zu einer Veränderung der Katalysatorzusammensetzung und -Struktur. Silizium wurde herausgelöst, so dass Mesoporen entstanden. Das Leaching der Metalle war vernachlässigbar gering und machte sich erst bei längerer Behandlungszeit (ab 3 Tagen) bemerkbar. Mittels TEM-EDX und XRD wurde die Bildung von Kobaltsilikat als einzige irreversible Phasenveränderung des Katalysators ermittelt. Im Zusammenhang mit den genannten Erscheinungen steht die Azidität des Katalysators, die mit der hydrothermalen Behandlung abnimmt. Durch eine geringere Katalysatorbeladung im Autoklav werden die beobachteten Einflüsse der hydrothermalen Stressung intensiviert.

5.3.2. Wiederverwendbarkeit des Katalysators

Die Tests zur Wiederverwendbarkeit des Katalysators 10Ni10Co/H-ZSM-5 wurden im Batch-Modus mit Modellverbindungen durchgeführt. Dazu wurde die typische HDO-Reaktion (siehe Abschnitt 4.5.1 auf Seite 34) mit demselben Katalysatormaterial mehrfach wiederholt. Der Katalysator wurde für jeden neuen Einsatz von der Reaktionslösung abfiltriert, getrocknet und erneut extern reduziert (wie im Abschnitt 4.3 auf Seite 29 beschrieben). Zwei Katalysatorchargen (*CA136s* und *CA141*) wurden verwendet, von der *CA136s* zuvor für ein Tag hydrothermal behandelt wurde (jeweils im Katalysatorcode mit dem *s* gekennzeichnet). Im Folgenden werden die Charge *CA136s* gestresster Katalysator und die Charge *CA141* frischer Katalysator genannt. In Tabelle 5.17 sind die durchgeführten Tests zur Wiederverwendbarkeit des Katalysators 10Ni10Co/H-ZSM-5 gelistet.

Tabelle 5.17: Auflistung der auf ihre Wiederverwendbarkeit getesteten Katalysatoren (10Ni10Co/H-ZSM-5) und ihren HDO-Ergebnissen

Katalysator Code	Zyklus	Kat. Menge [g]	Phenol-konz. [wt%]	Ergebnisse m-Bilanz [%]	C-Bilanz [%]	Umsatz [%]	DOD [%]
<i>CA136_1</i>	1	0,5	5	99	97	82	42
<i>CA136s_1</i>	1	0,5	2	97	40	100	95
<i>CA136s_2</i>	2	0,3	6	100	90	81	45
<i>CA136s_3</i>	3	0,3	3	100	71	91	73
<i>CA136s_4</i>	4	0,2	2	99	84	38	35
<i>CA141_1</i>	1	0,7	9	99	91	67	26
<i>CA141_2</i>	2	0,3	3	99	73	87	42
<i>CA141_3</i>	3	0,3	3	98	82	61	27
<i>CA141_4</i>	4	0,3	3	98	80	64	37
<i>CA141_5</i>	5	0,2	2	99	92	33	25

Reaktionsbedingungen im 250 ml-Autoklav: Phenol in 100 ml dest. H₂O mit Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5, 250 °C, 50 bar H₂, 1 h, 650 rpm; Kat. = Katalysator; Konz. = Konzentration; *s* = stressed: hydrothermale Behandlung des Katalysators für ein Tag bevor Testreihe zur Wiederverwendbarkeit begonnen wurde

Die Ergebnisse dieser HDO-Experimente sind in Abbildung 5.20 visualisiert. Dabei sind für jeden HDO-Durchgang (Zyklus) der Phenolumsatz und die Produktverteilung zu den oxygenierten und deoxygenierten Produkten dargestellt, wobei letzteres gleichzeitig dem DOD entspricht. Der frische Katalysator *CA141* (Diagramm *a* in Abbildung 5.20) zeigt im zweiten Durchgang eine Leistungssteigerung von 20 % in Bezug auf Phenolumsatz und Selektivität zu deoxygenierten Produkten im Vergleich zum ersten Experiment. Bis zum vierten Durchgang blieb die Aktivität des Katalysators mit einem Umsatz um 60 % und einem DOD zwischen 25 und 42 % stabil. Im 5. Zyklus sank der Umsatz von Phenol um die Hälfte mit einer Deoxygenierung von 25 %. Eine Ursache für die Streuung der Deoxygenierungsgrade liegt vermutlich in der Aufbereitungsmethode des Katalysators begründet, die für den Katalysator nach jedem Durchgang nicht exakt einheitlich verlief. So erfolgte beispielsweise die Abtrennung des Katalysators von der Reaktionslösung ohne weitere Reinigung des Katalysator. Eine Akkumulation von Ablagerungen am Katalysator war die Folge. Durch die externe Reduktion konnten die unterschiedlich stark am Katalysator anhaftenden Ablagerungen nicht vollständig bzw. gleichmäßig entfernt werden, die dadurch den Katalysator in seiner Eigenschaft zur Hydrogenolyse beeinflussten.

Der hydrothermal behandelte Katalysator *CA136s* (Diagramm *b* in Abbildung 5.20) zeigt be-

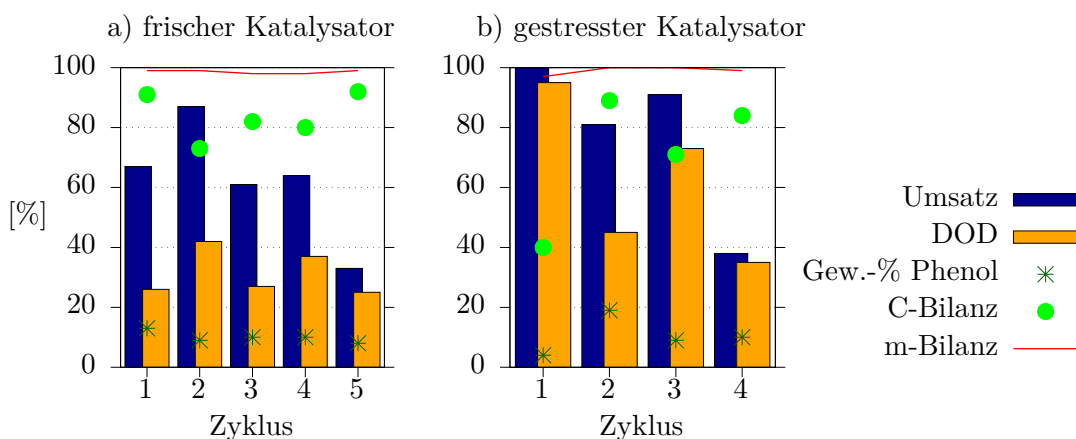


Abbildung 5.20: Wiederholte HDO-Experimente im Batch-Modus mit demselben Katalysatormaterial 10Ni10Co/H-ZSM-5; a) frischer Katalysator und b) gestresster Katalysator; Reaktionsbedingungen: 250 °C, 50 bar H₂, 1 h, 650 rpm

reits im ersten Durchgang eine Leistungssteigerung im Vergleich zur HDO des unbehandelten Katalysators ($X = 82\%$, $DOD = 42\%$). Im zweiten Zyklus waren wegen der leicht erhöhten Eduktkonzentration (9 Gew.-% Phenol) der Umsatz und die Selektivität etwas geringer. Der dritte Durchgang mit der üblichen Eduktkonzentration erreichte wieder einen höheren Umsatz von 91 % und einem DOD von 73 % gegenüber dem vorherigen Zyklus. Im letzten Durchgang war ein Leistungsabfall mit einem Phenolumsatz von 38 % und einem Deoxygenierungsgrad von 35 % zu verzeichnen. Insgesamt ist der gestresste Katalysator *CA136s* (Diagramm *b*) aktiver als der frische Katalysator *CA141* (Diagramm *a*) in Bezug auf die Höhe des Phenolumsatzes und des Deoxygenierungsgrads.

Eine mögliche Ursache der anfänglichen Leistungssteigerung ist die Ausbildung von extra-framework Aluminium-Spezies, die während der hydrothermalen Behandlung des Katalysators gebildet werden. Sie führen zur Erhöhung der Azidität (LAS) des Katalysators und somit zur erhöhten HDO des Phenols.

Die Ergebnisse zur Zusammensetzung und Struktur der gebrauchten Katalysatoren sind in Tabelle 5.18 gelistet. Mit zunehmender Zyklusanzahl erhöht sich die Auslaugung des Siliziums in Kombination mit einem Verlust von mikroporöser Oberfläche des Katalysators (Generierung von Mesoporen). Für den frischen Katalysator *CA141* ist dieser Trend stärker zu beobachten als für den hydrothermal behandelten Katalysator *CA136s*. Die mit Hilfe der XPS ermittelte Elementzusammensetzungen der Katalysatoroberfläche von *CA141* bestätigen dies und belegen erneut eine Anreicherung von Kobalt nach dem ersten Zyklus. Die bei der hydrothermalen Stressung beobachteten Veränderungen der Struktur und Katalysatorzusammensetzung sind bei den Wiederverwendbarkeitstests gleichfalls zu beobachten.

Die wiederholten HDO-Experimente mit demselben Katalysator bestätigten dessen Stabilität, denn der Katalysator blieb auch nach mehreren Durchgängen aktiv in der Deoxygenierung. Eine Steigerung der katalytischen Aktivität wird durch die hydrothermale Behandlung des Katalysators erreicht, verringert jedoch die Lebenszeit des Katalysators im Vergleich zum unbehandelten Katalysator.

Tabelle 5.18: Strukturelle Eigenschaften und Elementzusammensetzung der gebrauchten Katalysatoren von den wiederholten Phenol-HDO

Bezeichnung	BET [m ² /g]		Elementgehalte [%]							
	sfa	mpa	Ni	Co	Al	Si*	O			
CA141	394	239	9 (5)	9 (5)	3 (5)	40 (40)	- (39)			
CA141_1	294	182	11 (8)	11 (18)	2 (0)	24 (23)	- (43)			
CA141_5	202	45	17	15	3	16	-			
CA136_1	316	274	8	8	3	27	-			
CA136s	294	112	10	9	3	28	-			
CA136s_1	283	97	12	11	3	26	-			
CA136s_2	-	-	11	11	3	23	-			
CA136s_4	239	0	9	9	2	20	-			

BET_{sfa} = Oberfläche und BET_{mpa} = Mikroporenfläche; Elementgehalte bestimmt mittels ICP, *AAS und (XPS); Werte in Klammern = Elementgehalte der Oberfläche

5.3.3. Resümee

Die hydrothermale Behandlung des Katalysators über 24 Stunden führt zu einer Veränderung der Katalysatorzusammensetzung und -struktur. Dabei wird Silizium herausgelöst, so dass Mesoporen gebildet werden. Das Leaching der Metalle ist vernachlässigbar gering, wird jedoch bei längerer Behandlungszeit ab drei Tagen bemerkbar. Die Bildung von Kobaltsilikat wurde als einzige irreversible Phasenveränderung des Katalysators ermittelt. Die Trägerstruktur bleibt erhalten. Weiterhin nimmt mit der hydrothermalen Behandlung die Azidität des Katalysators ab. Das Ausmaß der strukturellen Veränderung des Katalysators ist nicht nur von der Reaktionszeit der hydrothermalen Stressung abhängig, sondern auch von der eingesetzten Katalysatormenge. Je geringer die Katalysatorbeladung im Autoklav ist und je länger die Stressung andauert, um so deutlicher bilden sich die genannten Erscheinungen aus. Das bedeutet im Detail, dass Silizium und die Metalle aus dem Katalysator gelöst werden, die BET-Oberfläche einhergehend mit der Mikroporenoberfläche sowie die absolute Azidität abnehmen. Als erkennbare Folgen werden Mesoporen generiert und kobaltreiche Schichtsilikate gebildet.

Wiederholte HDO-Experimente mit demselben Katalysator bestätigten dessen Stabilität, weil er auch nach mehreren Durchgängen aktiv in der Deoxygenierung bleibt. Durch die hydrothermale Behandlung des Katalysators wird seine katalytische Aktivität in den wiederholten HDO-Experimenten gesteigert, jedoch wird seine Lebenszeit verringert.

Mit diesem Kapitel wurden weitere Details über die Stabilität und Wiederverwendbarkeit des Katalysators 10Ni10Co/H-ZSM-5 ermittelt, die einen verbesserten Überblick zur Lebenszeit des Katalysators ermöglichen.

5.4. Untersuchungen zu Katalysatoren mit Eisen als alternative Aktivkomponente

Eisen ist wie Nickel in der Lage, Wasserstoff zu aktivieren [73, 98]. Katalysatoren mit Eisen auf H-ZSM-5 sind demnach katalytisch aktiv in der HDO von Biomasse. Wie sich das Eisen verhält, wird in diesem Abschnitt beleuchtet. Für die Einführung des Eisens im bestehenden Katalysatorsystem wurden zwei Wege verfolgt. Einerseits wurde das Zweitmetall Kobalt gegen Eisen als NiFe/H-ZSM-5 ersetzt (Bezeichnung: mit Eisen imprägnierte Katalysatoren). Andererseits wurde Eisen

gebunden im Zeolithen (FeH-ZSM-5) dem Katalysatorsystem als NiCo/Fe-ZSM-5 zugefügt (Bezeichnung: Katalysatoren mit Eisen im Zeolithgerüst). Das Nickel-Kobalt-Zeolith-System diente dabei stets als Referenz.

5.4.1. Mit Eisen imprägnierte Katalysatoren (NiFe/H-ZSM-5)

Die Katalysatoren wurden mit Eisen als Ersatz für das sekundäre Metall Kobalt und mit unterschiedlichem Eisengehalt mittels Imprägnierung hergestellt (Katalysatorpräparation siehe unter Abschnitt 4.3 auf Seite 29). Für die Untersuchungen zum Einfluss der Katalysatoreffektivität auf die Hydrodeoxygenierung von Phenol mit diesen eisenhaltigen Katalysatoren wurden die typischen Reaktionsbedingungen, wie sie in Abschnitt 4.5.1 auf Seite 34 beschrieben sind, angewendet.

Charakterisierung der mit Eisen imprägnierten Katalysatoren

Die Eigenschaften der hergestellten Katalysatoren sind in Tabelle 5.19 gelistet. Als Referenz wurden zusätzlich die Eigenschaften des Katalysators 10Ni10Co/H-ZSM-5 mit der Chargenbezeichnung *CA136* mit aufgeführt. Für alle erwähnten Katalysatoren (*CA136* bis *CA139*) wurde derselbe Zeolithträger H-ZSM-5 mit Si:Al = 12 verwendet.

Tabelle 5.19: Eigenschaften der mit Eisen imprägnierten Katalysatoren im Vergleich zu 10Ni10Co/H-ZSM-5 (*CA136*)

Katalysator Bezeichnung (Code)	Metallgehalte [mmol/g]			TPR [°C] T_{\max}	H ₂ -Verbrauch [mmol/g]		BET [m ² /g]	
	Ni	Co	Fe		exp.	theo.	sfa	mpa
10Ni10Co/H-ZSM-5 (<i>CA136</i>)	1,4	1,4	-	323	3,3	3,6	316	274
10Ni10Fe/H-ZSM-5 (<i>CA137</i>)	1,5	-	1,6	513	3,9	4,2	305	242
10Ni5Fe/H-ZSM-5 (<i>CA138</i>)	1,4	-	0,7	369	2,4	2,8	326	272
10Fe/H-ZSM-5 (<i>CA139</i>)	-	-	1,6	541	2,0	2,3	359	298

BET_{sfa} = Oberfläche und BET_{mpa} = Mikroporenfläche;

exp. = experimentelle Werte; theo. = theoretische Werte berechnet auf Grundlage der totalen

Reduktion von NiO zu Ni, Co₂O₃ zu Co und Fe₂O₃ zu Fe

Mittels der Tieftemperatur-Stickstoffadsorption (BET-Methode) sind keine texturellen Besonderheiten der eisenhaltigen Katalysatoren erkennbar. Sie besitzen alle eine große Oberfläche mit einem hohen Anteil an Mikroporen (ca. 80 %). Der Katalysator *CA139* weist eine etwas höhere BET-Oberfläche sowie Mikroporenfläche auf als die anderen Katalysatoren. Dies liegt jedoch in seiner geringeren Metallbeladung begründet, die eine geringere Blockierung der Poren durch die imprägnierten Metalle bewirkt. Wegen der gleichbleibend hohen Mikroporenfläche aller Katalysatoren sind jedoch Unterschiede der katalytischen Aktivität durch Poreneffekte auszuschließen.

Die Ergebnisse der temperaturprogrammierten Reduktion mit Wasserstoff erscheinen sehr unterschiedlich (siehe Abbildung 5.21). Doch unter Berücksichtigung der Metallbeladung der Katalysatoren besitzen alle eisenhaltigen Katalysatoren eine höhere H₂-Aufnahme als der Referenzkatalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5 (*CA136*) mit 3,3 mmol/g. Alle Katalysatoren erreichen 90 ± 3 % der theoretischen Wasserstoffaufnahme. Somit sind fast alle Metallstellen für die Reduktion und auch für die anschließende Testreaktion zugänglich.

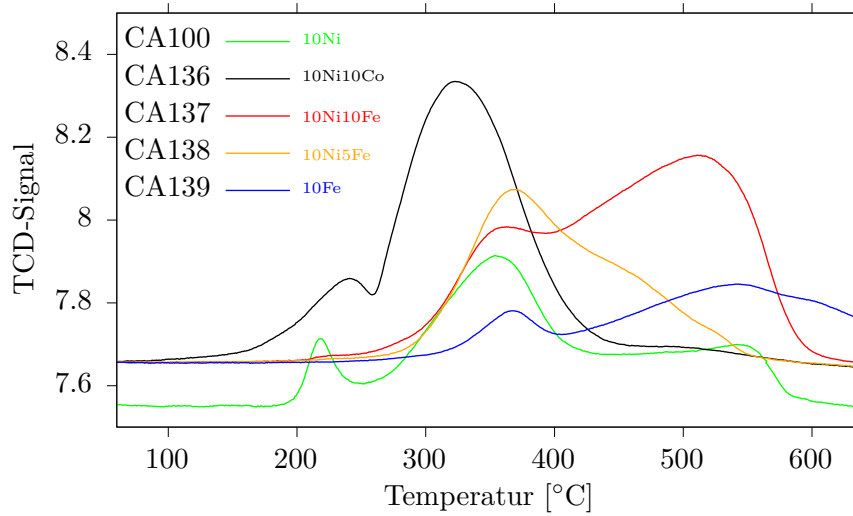
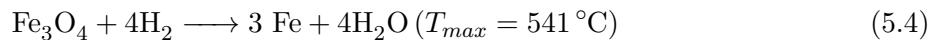
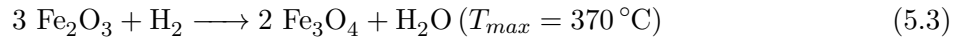


Abbildung 5.21: Temperaturprogrammierte Reduktionsprofile mit Wasserstoff der mit Eisen imprägnierten Katalysatoren im Vergleich mit denen ohne Eisen

Desweiteren sind die temperaturprogrammierten Reduktionsprofile der eisenhaltigen Katalysatoren in Abbildung 5.21 dargestellt. Es ist eindeutig ein verändertes Reduktionsverhalten der mit Eisen imprägnierten Katalysatoren gegenüber den Katalysatoren ohne Eisen (10Ni10Co/H-ZSM-5 und 10Ni/H-ZSM-5) zu erkennen. Wie in der Literatur beschrieben, deutet dieses Reduktionsverhalten auf die Ausbildung einer Nickel-Eisen-Legierung hin [100, 202]. Das Reduktionsprofil des monometallischen Nickel-Katalysators *CA100* (in Abbildung 5.21) zeigt den größten Peak bei 354 °C mit zwei weiteren Schultern jeweils bei niedrigerer Temperatur (218 °C) und bei höherer Temperatur (542 °C). Wie aus der Literatur bekannt ist [95, 100, 202], stehen die verschiedenen Peaks für die zweistufige Reduktion des Nickeloxids zu Nickel (siehe Reaktionsgleichung 5.1 und 5.2) sowie für die unterschiedlich starke Interaktionen des Metalls mit dem Trägermaterial. Im Gegensatz dazu ist das Reduktionsprofil des monometallischen Eisen-Katalysators *CA139* sehr verschieden (siehe in Abbildung 5.21). Die beiden Peaks bei 369 °C und 541 °C sind im Vergleich zu den ersten beiden Desorptionspeaks des Nickels zu höheren Temperaturen verschoben. Dies weist darauf hin, dass die Reduktion der Eisenspezies mehr Energie erfordert als die der Nickelspezies. Entsprechend der Literaturangabe [202] kann eine zweistufige Reduktion des Eisenoxids zu metallischem Eisen wie folgt zugeordnet werden:



Im Reduktionsprofil der Katalysatoren 10Ni10Fe/H-ZSM-5 (*CA137*) und 10Ni5Fe/H-ZSM-5 (*CA138*) sind die typischen Peaks der monometallischen Verbindungen nicht vorhanden, die bei legierungsfreien Metallen auftreten würden. Diese Profile ähneln zwar dem des 10Ni/H-ZSM-5, sind jedoch zu höheren Temperaturen verschoben. Mit sinkendem Ni:Fe-Verhältnis im Katalysator verschiebt sich der Hauptpeak zu höheren Temperaturen im Vergleich zum monometallischen Eisen-Katalysator in folgender Reihenfolge: 10Ni/H-ZSM-5 (354 °C) < 10Ni5Fe/H-ZSM-5 (369 °C) < < 10Ni10Fe/H-ZSM-5 (513 °C) < 10Fe/H-ZSM-5 (541 °C). Diese Beobachtungen in der temperaturprogrammierten Reduktion der mit Eisen imprägnierten Katalysatoren demonstrieren die enge Interaktion des Nickels mit Eisen im bimetalischen Katalysatorsystem.

Die XRD-Analyse der Katalysatoren bestätigt die starke Interaktion zwischen Nickel und Eisen. Die typischen Reflexe für die Eisenoxide im Fe/H-ZSM-5 (CA139) sind im bimetallic Nickel-Eisen-Katalysator (CA137 und CA138) nicht mehr vorhanden. In Abbildung 5.22 sind die jeweiligen Röntgendiffraktogramme gegenübergestellt. Typische Reflexe für Fe_2O_3 erscheinen bei den Positionen 33° , 49° , 54° , 62° und 72° . Eine genaue Zuordnung der Reflexe für Eisen und der Nickel-Eisen-Legierung sowie deren Oxide ist für die bimetallic Katalysatoren nicht immer möglich, da diese Reflexe sich überlagern. Als Beispiel dienen die Reflexe in den Positionen 36° und 43° . Sie treten in allen Katalysatoren mit unterschiedlicher Intensität auf, können jedoch dem Eisenoxid oder Nickeisenoxid (NiFe_2O_4) zugeordnet werden. Dennoch verdeutlicht der Vergleich des monometallic Katalysators 10Fe/H-ZSM-5 (CA139) mit den bimetallic Eisen-Katalysatoren 10Ni10Fe/H-ZSM-5 (CA137) und 10Ni5Fe/H-ZSM-5 (CA138), dass sich aufgrund der Intensität der Reflexe in den bimetallic Katalysatoren eher Nickeisenoxide gebildet haben als nur reine Eisenoxide (Fe_2O_3).

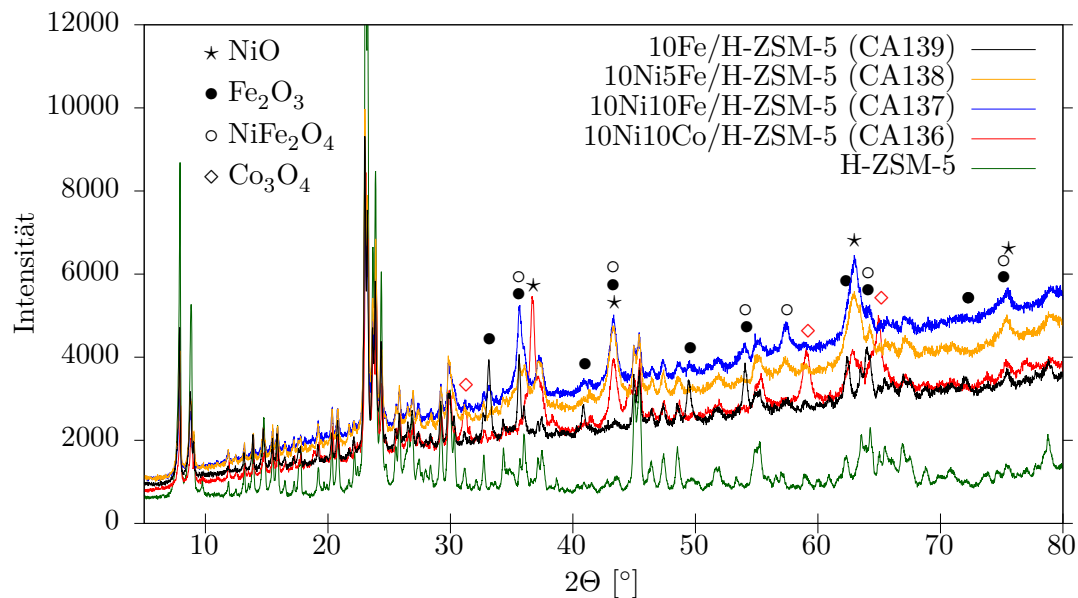


Abbildung 5.22: Röntgendiffraktogramme der mit Eisen imprägnierte Katalysatoren im Vergleich zu 10Ni10Co/H-ZSM-5 (CA136) und des Trägers H-ZSM-5

Eine temperaturprogrammierte Reduktion des Katalysators 10Ni10Fe/H-ZSM-5 (CA137) wurde zusätzlich mit der XRD aufgezeichnet, die in Abbildung 5.23 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt ist. Sie verdeutlicht, dass mit steigender Reduktionstemperatur die Metallbildung zunimmt, während die Reflexe der Metalloxide verschwinden. Demzufolge ist der Reflex bei 44° dem metallischen Nickel, Eisen oder der Eisen-Nickel-Legierung zuzuordnen und erscheint ab 400°C . Metallisches Nickel besitzt zusätzlich einen charakteristischen Reflex bei 52° , der in der Probe leicht verschoben ab einer Temperatur von 500°C entsteht. Diese Verschiebung im Vergleich zur Elementarzelle könnte ein Hinweis auf eine Legierungsbildung zwischen Nickel und Eisen sein. Ab 450°C erscheint dann der weitere Reflex bei 65° für die Metalle Eisen oder Nickel-Eisen. Im Gegensatz dazu verschwinden die typischen Reflexe für Metalloxide (NiFe_2O_4 , NiO und/oder Fe_2O_3) bei 36° und 43° ab 450°C sowie ab 550°C mit dem Reflex bei 63° . Die enge Wechselwirkung zwischen Nickel und Eisen wird folglich mittels der XRD bzw. TPR-XRD veranschaulicht.

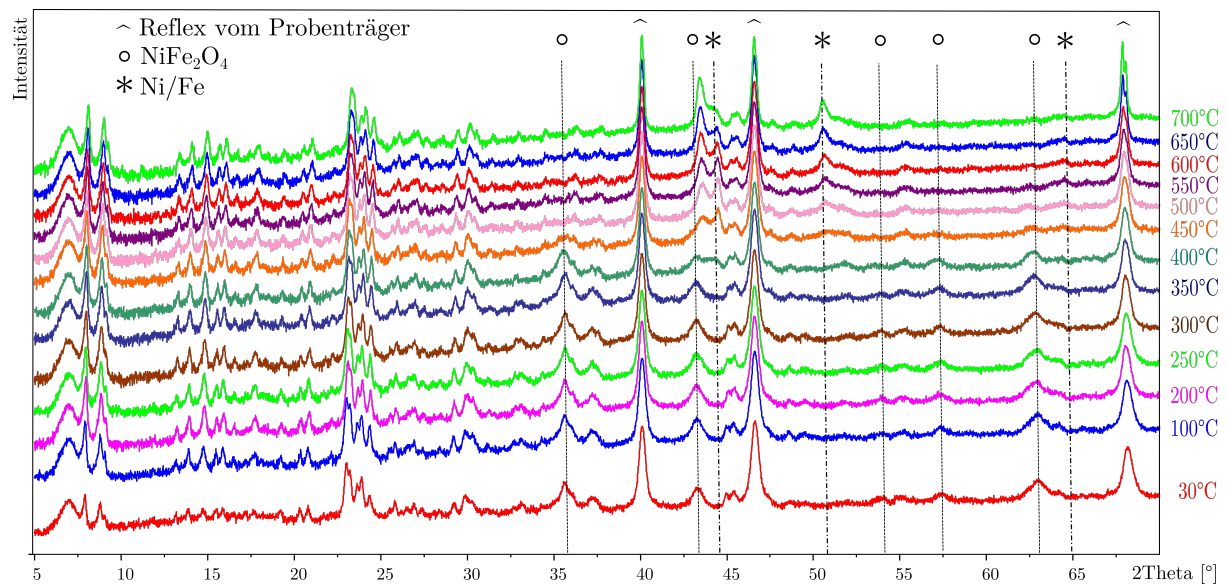


Abbildung 5.23: Röntgendiffraktogramme des Katalysators 10Ni10Fe/H-ZSM-5 (*CA137*) in Abhängigkeit von der Temperatur unter reduktiver Atmosphäre (20 ml/min H_2 -Gasstrom)

Um abschließend die Metallbildung zwischen Eisen, Nickel oder Nickel-Eisen eindeutig zu unterscheiden, wurde vom Katalysator 10Ni10Fe/H-ZSM-5 (*CA137*) eine zusätzliche TEM-EDX-Analyse durchgeführt. Die TEM-Aufnahmen von *CA137* sind in Abbildung 5.24 dargestellt. Das erste Foto (Bild *A* in Abbildung 5.24) veranschaulicht, dass die gebildeten Metallpartikel vorwiegend aus Nickel bestehen mit Spuren von Eisen. Diese Nickelpartikel liegen teilweise als Stäbchen (roter Pfeil) mit einer Größe von 5 nm bis 25 nm vor. Es gibt aber auch eine Ausnahme, wie Bild *B*

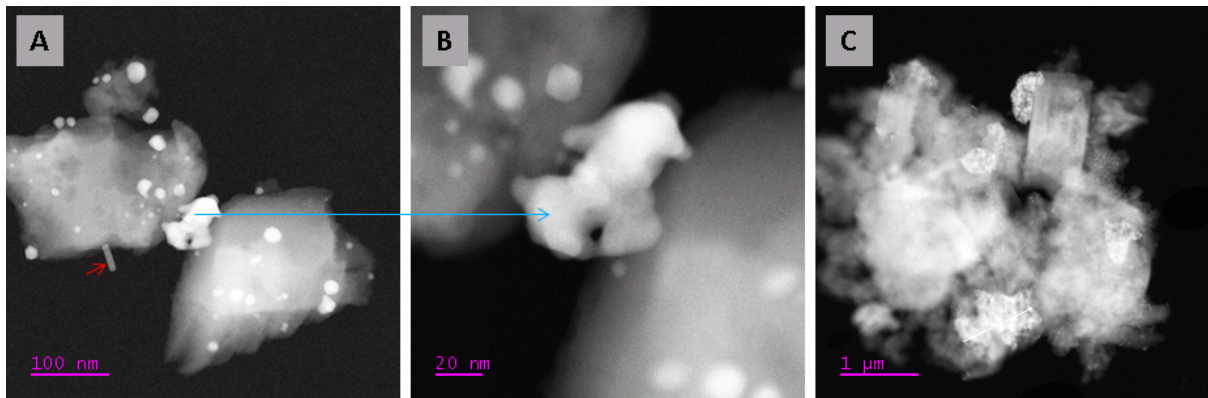


Abbildung 5.24: TEM- Aufnahmen des Katalysators 10Ni10Fe/H-ZSM-5 (*CA137*), Foto A: unterschiedliche Ni-Fe-Partikel; Foto B: legierter Ni/Fe-Partikel (Vergrößerung der Aufnahme aus Foto A); Foto C: Agglomerate eines Fe-Partikels

in Abbildung 5.24 zeigt, das einen kompakt legierten Nickel-Eisen-Partikel abbildet. Somit bestätigen TEM-EDX-Analysen die Ausbildung einer Legierung zwischen Nickel und Eisen. Weiterhin existieren Eisenpartikel mit einem geringen Nickelanteil, die Agglomerate von 100 nm bis 1 μ m ausbilden (siehe Bild *C* in Abbildung 5.24). Dies wird durch die XPS-Analyse bestätigt (siehe Anhang A.7).

Die ausführliche Charakterisierung des mit Eisen imprägnierten Katalysators NiFe/H-ZSM-5 (*CA137*) gibt Aufschluss darüber, dass die Metalle Nickel und Eisen im Katalysator heterogen verteilt sind, verbunden mit einer weiten Partikelgrößenvariation. Eisen fördert folglich nicht die homogene Dispersion des Nickels, wie es durch Kobalt im Nickel-Kobalt-System erfolgt. Dennoch konnte eine Legierungsbildung zwischen Nickel und Eisen festgestellt werden. Die enge Wechselwirkung wurde zudem mittels XRD bzw. TPR-XRD veranschaulicht.

Aktivitätstest der mit Eisen imprägnierten Katalysatoren mittels Phenol-HDO

Die Ergebnisse der Hydrodeoxygenierung von Phenol mit den mit Eisen imprägnierten Katalysatoren sind in Tabelle 5.20 gelistet.

Tabelle 5.20: Ergebnisse zur HDO von Phenol mit den mit Eisen imprägnierten Katalysatoren sowie mit der Referenz 10Ni10Co/H-ZSM-5 (*CA136*)

Experiment (Code)	Katalysator Bezeichnung	m- Bilanz [%]	C- Bilanz [%]	X [%]	S _{an} [%]	S _{ol} [%]	DOD [%]
<i>CA136_1</i>	10Ni10Co/H-ZSM-5	99	97	82	32	58	42
<i>CA137_2</i>	10Ni10Fe/H-ZSM-5	97	89	25	28	44	42
<i>CA138_2</i>	10Ni5Fe/H-ZSM-5	99	85	50	41	45	51
<i>CA139_2</i>	10Fe/H-ZSM-5	100	102	0	0	0	0

Reaktionsbedingungen: 5 Gew.-% Phenol in dest. Wasser, 0,25 g Katalysator, 250 °C, 1 h, 50 bar H₂ bei Raumtemperatur, 650 rpm

X = Umsatz von Phenol; S_{an} = Selektivität für das deoxygenierte Produkt Cyclohexan;

S_{ol} = Selektivität für das oxygenierte Produkt Cyclohexanol;

Anhand der Ergebnisse ist zu erkennen, dass die Katalysatoren mit Eisen und Nickel auf H-ZSM-5 katalytisch aktiv in der Deoxygenierung von Phenol sind, wohingegen der Katalysator Fe/H-ZSM-5 unter den gegebenen Reaktionsbedingungen inaktiv ist. Laut Literatur erzielt hingegen ein vergleichbarer Katalysator 5Fe/HBEA [103] in der Phenol-HDO einen Umsatz bis 37 % mit einem Cyclohexan/Benzen-Verhältnis = 4,5 unter folgenden Reaktionsbedingungen: 2 Gew.-% Phenol in dest. Wasser, 2 g Katalysator, 300 °C, 4 h, 16 bar H₂ bei Raumtemperatur.

Weiterhin ist aus den HDO-Tests zu entnehmen, dass der Umsatz von Phenol mit steigendem Eisenanteil abnimmt (siehe Experiment *CA138_2* und *CA137_2*, von 5 Gew.-% Fe mit X = 50 % auf 10 Gew.-% Fe mit X = 25 %). Davon wird ungefähr die Hälfte in deoxygenierte Produkte umgesetzt. Der DOD für den Referenzkatalysator *CA136* liegt im ähnlichen Bereich, jedoch mit einem bedeutend höheren Phenolumsatz von 82 %. Die Produktverteilung der Phenol-HDO ist in Tabelle 5.20 mit der Selektivität für Cyclohexan als Hauptprodukt der Deoxygenierung (S_{an}) sowie mit der Selektivität für Cyclohexanol als Repräsentant der oxygenierten Produkte (S_{ol}) angegeben. Sie zeigen keine signifikanten Unterschiede untereinander und im Vergleich mit dem Referenzkatalysator *CA136*. Der Mechanismus der einzelnen Teilschritte der Deoxygenierung bleibt somit erhalten. Imprägniertes Eisen im Nickel-Zeolith-System verringert folglich nur den Umsatz von Phenol im Vergleich zum Kobalt-Nickel-Zeolith-Katalysator. Die Ergebnisse unterscheiden sich von den Angaben von SHAFAGHAT [103]. In seinen Experimenten untersuchte er die HDO von simuliertem Bioöl (Phenol + Cresol + Guajacol) mit Ni/HBEA, Fe/HBEA und NiFe/HBEA unter folgenden Reaktionsbedingungen: (2 Gew.-% Phenol + 1 Gew.-% Cresol + 1 Gew.-% Guajacol) in dest. Wasser, 4 g Katalysator, 300 °C, 4 h, 16 bar H₂ bei Raumtemperatur. Der Katalysator 5Ni5Fe/HBEA ist dabei am effektivsten mit einem Umsatz von 63 % und mit einer Selektivität zu

deoxygenierte Produkte von 51 % im Vergleich zu 5Ni/HBEA mit $X = 43\%$ und $S = 28\%$ sowie 5Fe/HBEA mit $X = 30\%$ und $S = 21\%$. Folglich haben die Reaktionsbedingungen der HDO einen entscheidenden Einfluss auf die mit Eisen imprägnierten Katalysatoren.

Aufgrund der HDO-Ergebnisse und der TPR- und XRD-Analysen sind für eisenhaltige Katalysatoren schärfere Reaktionsbedingungen erforderlich, wie beispielsweise höhere Reaktionstemperaturen, um einen hohen Phenolumsatz zu erreichen.

5.4.2. Katalysatoren mit Eisen im Zeolithgerüst

Die Untersuchungen von Katalysatoren mit Fe-ZSM-5-Träger erfolgten sowohl mit kommerziell erhältlichen als auch mit selbst synthetisierten Zeolithen. Für die Zeolithsynthese wurden zwei verschiedene Methoden angewandt. Die eine Variante beinhaltete den postsynthetischen Austausch mit Eisen. Die andere Methode verfolgte den Einbau von Eisen im Zeolithgerüst während der hydrothermalen Zeolithsynthese. Die detaillierte Beschreibung ist in Abschnitt 4.2 auf Seite 28 gegeben. Im Folgenden werden zunächst die eisenhaltigen Zeolithe charakterisiert, daraufhin die daraus hergestellten Katalysatoren untersucht und zuletzt ihre Aktivität in der Phenol-HDO bestimmt.

Charakterisierung der eisenhaltigen Zeolithe

Die Eigenschaften der hergestellten eisenhaltigen Zeolithe sind in Tabelle 5.21 gelistet. Die mittels BET-Methode ermittelten Oberflächen der Fe-Zeolithe liegen im Bereich des H-ZSM-5 mit ca. $350\text{ m}^2/\text{g}$. Mit steigendem Eisengehalt im Zeolithen nimmt die BET-Oberfläche mit den Mikroporen ab. Dabei besteht die Oberfläche des kommerziell erhältlichen Zeolithen *2.0Fe-ZSM5_kom* zu 93 % aus Mikroporen, wohingegen der Zeolith mit höherem Eisengehalt *4.2Fe-ZSM5_kom* den geringsten Anteil an Mikroporen mit 67 % besitzt.

Tabelle 5.21: Eigenschaften der eisenhaltigen Zeolithe

Trägermaterial (Code)	Elementanteil			NH ₃ - TPD	Wasserstoff-TPR			BET	
	Fe [%]	Al [%]	Si [%]		T _{max} [°C]	exp. [mmol/g]	theo. [mmol/g]	sfa [m ² /g]	mpa [m ² /g]
<i>0.4Fe-ZSM-5</i>	0,4	3,4	37,6	0,8	491	0,04	0,09	392	278
<i>2.0Fe-ZSM-5_kom</i>	2,0	3,0	35,1	1,5	349	0,25	0,52	349	326
<i>3.3Fe-ZSM-5</i>	3,3	1,9	37,3	1,0	442	0,31	0,85	367	310
<i>4.2Fe-ZSM-5_kom</i>	4,2	3,2	39,8	1,7	580	0,73	1,06	366	247

sfa = BET-Oberfläche, mpa = BET-Mikroporenfläche; TPD = Temperaturprogrammierte Desorption von NH₃; TPR = Temperaturprogrammierte Reduktion mit H₂, exp. = experimentelle Werte und theo. = theoretische Werte berechnet auf Grundlage der totalen Reduktion von Fe₂O₃ zu Fe

Die Azidität nimmt mit steigendem Eisengehalt im Zeolithen zu (siehe NH₃-TPD in Tabelle 5.21). Die jeweiligen TPD-Profile sind in Abbildung 5.25 dargestellt. Bei allen Fe-Zeolithen liegt der Hauptpeak unter 300 °C, was eine schwache Azidität widerspiegelt. Mit steigendem Eisengehalt zeichnet sich ein weiterer Peak bei höheren Temperaturen (bei ca. 400 °C) ab, der im Bereich einer mittleren Azidität liegt. Diese erhöhte Säurestärke zeigt der Zeolith *0.4Fe-ZSM-5* wegen seines geringen Eisenanteils nicht. Bis auf diese Ausnahme ist der Kurvenverlauf der TPD-Profile analog zum Verlauf von H-ZSM-5. Die IR-Spektren von adsorbiertem Pyridin zeigen ebenfalls keine abweichenden Verläufe (siehe Abbildung 5.29 auf Seite 79).

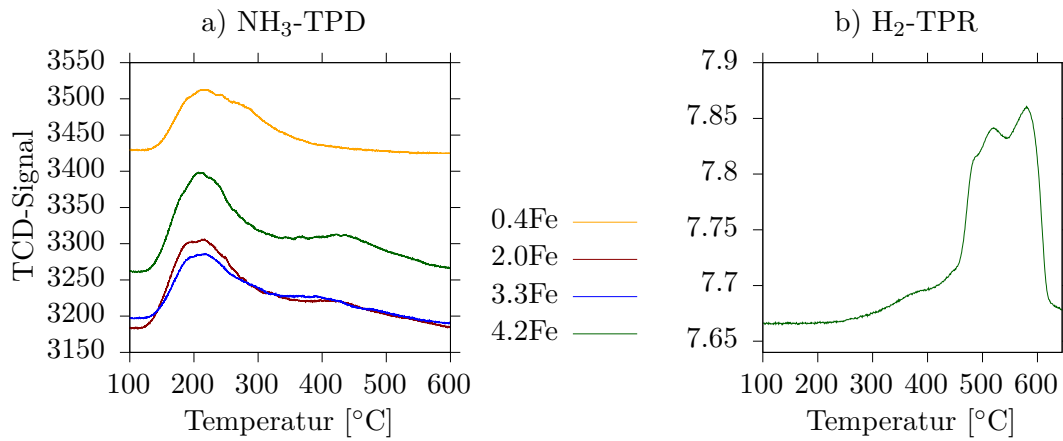
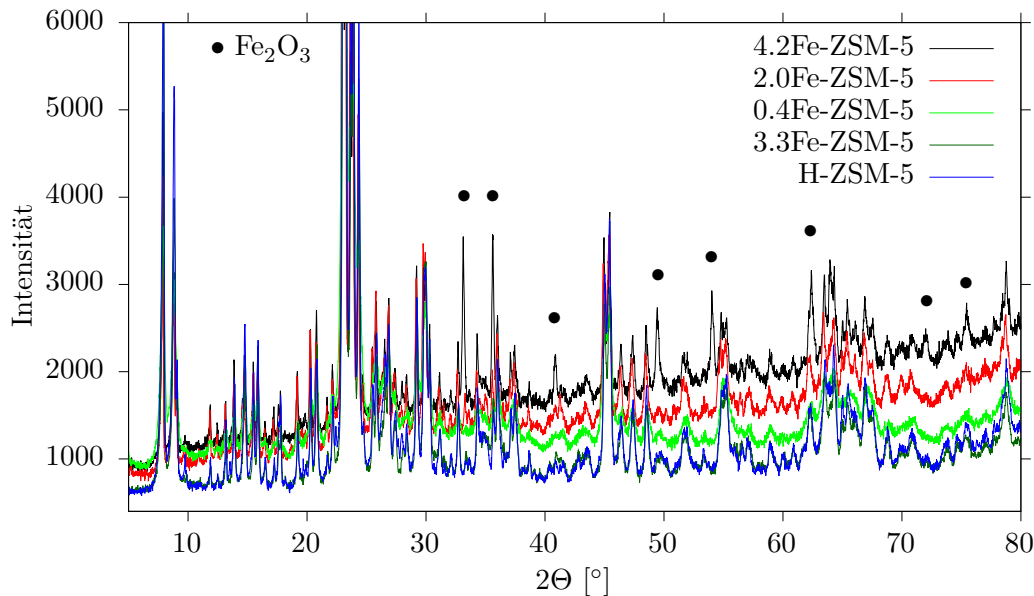

Abbildung 5.25: Profile der a) NH_3 -TPD und der b) H_2 -TPR der eisenhaltigen Zeolithe


Abbildung 5.26: Röntgendiffraktogramme der eisenhaltigen Zeolithe im Vergleich zu H-ZSM-5

Durch das im Zeolithen enthaltene Eisen besitzen diese Träger eine gewisse Reduzierbarkeit (H_2 -TPR), die mit steigendem Eisengehalt zunimmt. Die Ergebnisse der H_2 -TPR in Tabelle 5.21 zeigen, dass große Abweichungen des experimentell ermittelten Wasserstoffverbrauchs zu den theoretischen Werten bestehen. Diese entstehen dadurch, dass Eisen im Zeolithgitter gebunden und somit für die Reduktion nicht zugänglich ist. Erst mit höherem Eisenanteil liegt das Eisen als Eisenoxid in den Poren vor. Dabei sind die Peakmaxima (T_{max}) mit zunehmendem Eisenanteil zu höheren Temperaturen verschoben. Deswegen erreicht beispielsweise der Zeolith *4.2Fe-ZSM-5* kom 70 % des theoretischen H_2 -Verbrauchs. In seinem TPR-Profil ist veranschaulicht, dass zwei dicht aufeinander folgende Peakmaxima im Bereich von 500 °C bis 600 °C auftreten, die die Reduktion von Eisenoxid zum metallischen Eisen darstellen (siehe Reaktionsgleichungen (5.3) und (5.4)).

Die Röntgendiffraktogramme dieser Trägermaterialien (siehe Abbildung 5.26) weisen ebenfalls die typischen Reflexe des Zeolithgerüsts bei kleineren Winkeln auf. Es sind keine charakteristischen Reflexe für Eisen- oder Eisenoxid sichtbar. Lediglich das Trägermaterial mit dem höchsten

Eisengehalt (4.2Fe-ZSM-5 *_kom*) weist typische Reflexe für Eisenoxid (Fe_2O_3) bei den Winkelpositionen 33°, 36°, 43°, 49°, 54°, 62° und 72° auf. Demzufolge liegt das Eisen nicht mehr ausschließlich gebunden im Zeolithen vor. Unterschiede in der Kristallinität zwischen Fe-ZSM-5 und H-ZSM-5 sind nicht erkennbar.

Zusammenfassend ist aus der Charakterisierung der eisenhaltigen Zeolithe zu entnehmen, dass geringe Eisenmengen im Zeolithgerüst eingebaut werden. Mit steigendem Eisengehalt liegt Eisen dann vermehrt als Eisenoxid in den Poren vor. Dies führt zu einer Abnahme der BET-Oberfläche, einer Zunahme der Azidität und ermöglicht eine gewisse Reduzierbarkeit. Zudem werden mittels XRD zusätzliche Reflexe für Eisenoxid erkennbar. Ansonsten zeigen diese eisenhaltigen Zeolithe unverändert die typischen Eigenschaften des Zeolithen H-ZSM-5.

Charakterisierung der Katalysatoren mit Eisen im Zeolithgerüst

Die Eigenschaften der mit den eisenhaltigen Zeolithen hergestellten Katalysatoren sind in Tabelle 5.22 gelistet. Es sind keine textuellen Besonderheiten (siehe BET-Daten) der Katalysatoren mit Fe-ZSM-5 erkennbar. Alle Katalysatoren besitzen eine große Oberfläche von $305 \pm 32 \text{ m}^2/\text{g}$ mit einem hohen Anteil an Mikroporen von 70 % bis 90 %. Mit steigender Metallbeladung nimmt die Adsorptionskapazität für Stickstoff ab, was einer geringeren BET-Oberfläche sowie Mikroporenfläche entspricht. Dies wird durch die Blockierung der Poren durch die imprägnierten Metalle verursacht. Aufgrund der durchweg vergleichbaren Mikroporenfläche sind keine Unterschiede der katalytischen Aktivität durch Poreneffekte zu erwarten.

Tabelle 5.22: Eigenschaften der Katalysatoren mit Fe-ZSM-5

Katalysator Bezeichnung (Code)	Metallgehalte [mmol/g]			TPR [°C] T_{max}	H ₂ -Verbrauch [mmol/g]		BET [m ² /g]	
	Ni	Co	Fe		exp.	theo.	sfa	mpa
5Ni5Co/0.4Fe-ZSM-5 (CA129)	0,8	0,8	0,1	250	1,9	2,2	314	237
5Ni5Co/4.2Fe-ZSM-5 <i>_kom</i> (CA130)	0,9	0,8	0,7	446	2,7	3,2	307	280
10Ni/0.4Fe-ZSM-5 (CA132)	1,6	-	0,1	n.d.	n.d.	2,1	337	240
10Co/0.4Fe-ZSM-5 (CA133)	-	1,7	0,1	n.d.	n.d.	2,4	312	242
10Fe/0.4Fe-ZSM-5 (CA134)	-	-	1,8	n.d.	n.d.	2,6	273	190
10Ni10Co/2.0Fe-ZSM-5 <i>_kom</i> (CA140)	1,7	1,6	0,3	347	4,4	4,8	277	249
10Ni/3.3Fe-ZSM-5 (CA147)	1,9	-	0,5	286	2,5	3,2	297	253

BET_{sfa} = Oberfläche und BET_{mpa} = Mikroporenfläche; TPR = Temperaturprogrammierte Reduktion mit H₂, exp. = experimentelle Werte; theo. = theoretische Werte berechnet auf Grundlage der totalen Reduktion von NiO zu Ni, Co₂O₃ zu Co und Fe₂O₃ zu Fe

TPR Die H₂-Aufnahme der Katalysatoren mit Eisen im Zeolithgerüst ist für alle untersuchten Katalysatoren hoch (siehe H₂-Verbrauch in der Tabelle 5.22). Mehr als 79 % des theoretischen Wasserstoffverbrauchs wird erreicht. Im Vergleich zu den Katalysatoren mit dem Träger H-ZSM-5 sind unter diesem Aspekt keine Unterschiede erkennbar. Eine genauere Betrachtung der Profile der H₂-TPR verdeutlicht untereinander abweichendes Reduzierverhalten. Diese TPR-Profile sind zusammen mit den Profilen von Referenzkatalysatoren mit H-ZSM-5 in Abbildung 5.27 dargestellt.

Der Katalysator CA147 (10Ni/3.3Fe-ZSM-5) zeigt ein sehr ähnliches TPR-Profil wie der Katalysator ohne Eisen 10Ni/H-ZSM-5 (CA102). Das meiste Nickel (größter Peak) wird bei mit T_{max}

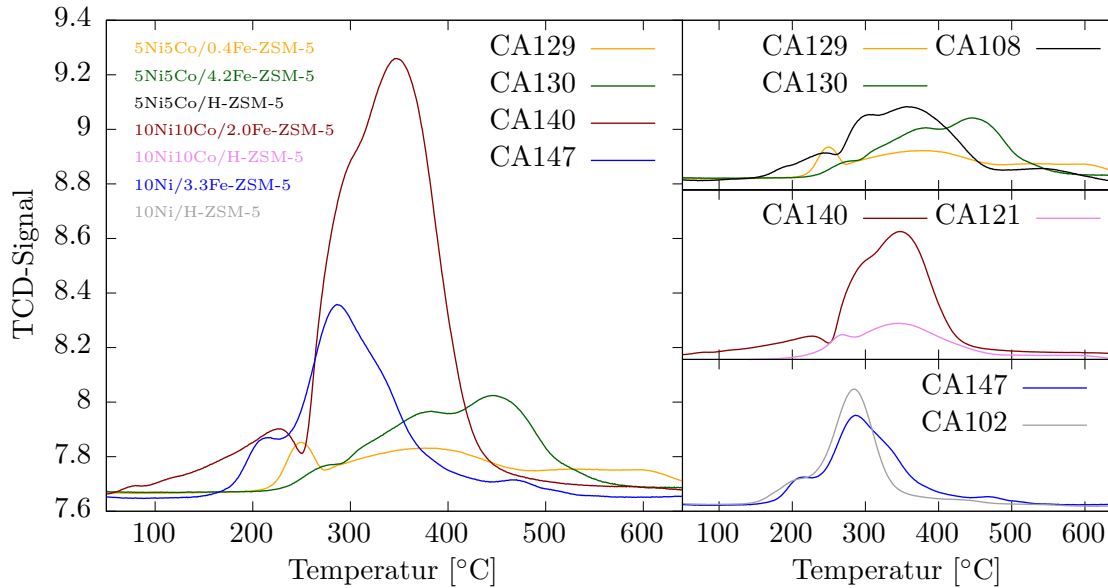


Abbildung 5.27: Temperaturprogrammierte Reduktionsprofile mit Wasserstoff von den Katalysatoren mit Fe-ZSM-5 als Träger sowie von den Katalysatoren mit H-ZSM-5-Trägern

= $285 \pm 1^\circ\text{C}$ reduziert, nur wird durch den erhöhten Metallanteil des eisenhaltigen Katalysators *CA147* mehr Wasserstoff bei der TPR verbraucht.

Der Katalysator *CA140* (10Ni10Co/2.0Fe-ZSM-5_kom) weist hingegen ein exakt gleich hohes Temperaturmaximum wie der Referenzkatalysator *CA121* mit $T_{\text{max}} = 347^\circ\text{C}$ auf. Hierbei ist jedoch der Peak im niedrigen Temperaturbereich ($150^\circ\text{C} - 300^\circ\text{C}$) – der für die Reduktion vom NiCo_2O_4 -Spinell betrachtet wird [68] – zu kleineren Werten ($\Delta T_1 = 41\text{ K}$) verschoben. Somit erfolgt dieser Reduktionsschritt in diesem Katalysator mit Fe-ZSM-5 bereits bei niedrigeren Temperaturen und wird erleichtert.

Der Vergleich des TPR-Profiles von 5Ni5Co/4.2Fe-ZSM-5_kom (*CA130*) mit dem des Katalysators 5Ni5Co/H-ZSM-5 (*CA108*) liefert ebenfalls sich gleichende Verläufe, nur dass das enthaltene Eisen im *CA130* die Reduktion der Metalle erschwert und daher das Peakmaximum um $\Delta T_{\text{max}} = 88\text{ K}$ zu höheren Temperaturen verschiebt. Wie bereits erwähnt, liegt ein Großteil des Eisens nicht gebunden im Zeolithgitter vor, sodass das Eisen – wie bei den mit Fe imprägnierten Katalysatoren beobachtet – mit den imprägnierten Metallen (Ni und Co) wechselwirkt. Im Gegensatz dazu zeigt der Katalysator *CA129* (5Ni5Co/0.4Fe-ZSM-5) mit dem geringsten Eisengehalt im Zeolith ein anderes TPR-Profil. Der Großteil der Metalle wird bereits bei niedrigen Temperaturen ($T_{\text{max}} = 250^\circ\text{C}$) reduziert, wohingegen der zweite Peak bei ca. 380°C sehr flach und breit gezogen ist. Der Wasserstoffverbrauch von *CA129* ist dennoch genauso hoch wie beim Referenzkatalysator *CA108*. Auf Grundlage dieser Beobachtungen ist eine Interaktion der Nickel-Kobalt-Legierung mit dem im Zeolithen enthaltenen Eisen nicht auszuschließen. Dabei erschwert jedoch ein zu hoher Eisenanteil die Reduzierbarkeit der Metalle.

XRD Untersuchungen mit der Röntgendiffraktometrie belegen die gleichbleibend hohe Kristallinität der Katalysatoren im Vergleich zu den Zeolithträgern. Die Röntgendiffraktogramme der Katalysatoren sind zusammen mit ihren Trägermaterialien in Abbildung 5.28 dargestellt. Bei kleineren Winkeln (bis ca. 10°) sind stets die charakteristischen Reflexe des Zeolithgerüsts erkennbar. Mit erhöhtem Eisengehalt werden einige Reflexe des Eisenoxids (Fe_2O_3) sichtbar wie

beispielsweise im Katalysator *CA130* (5Ni5Co/4.2Fe-ZSM-5_kom) mit den Reflexen bei 33°, 36°, 41°, 49° und 54° (siehe Bild A in Abbildung 5.28).

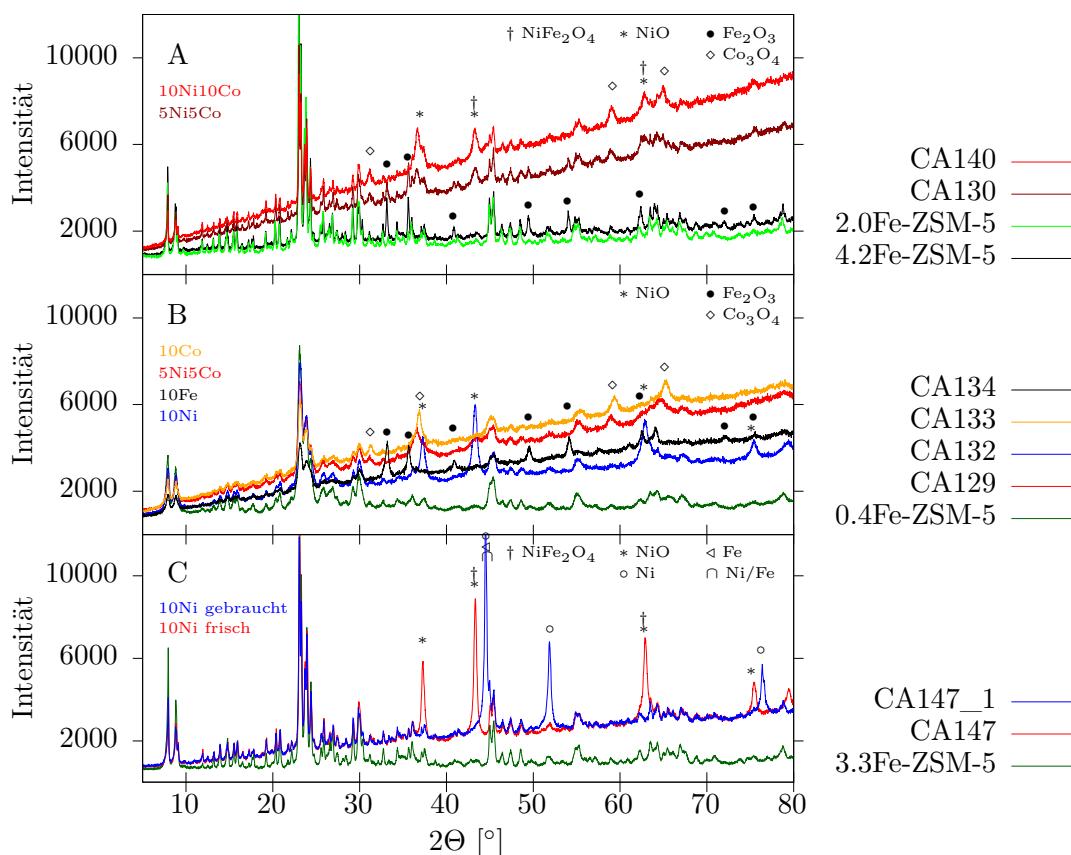


Abbildung 5.28: Röntgendiffraktogramme der eisenhaltigen Zeolithe mit den dazugehörigen Katalysatoren: *Bild A* *CA130* (5Ni5Co/4.2Fe-ZSM-5_kom) und *CA140* (10Ni10Co/2.0Fe-ZSM-5_kom); *Bild B* *CA129* (5Ni5Co) sowie *CA132* (10Ni), *CA133* (10Co) und *CA134* (10Fe) auf 0.4Fe-ZSM-5; *Bild C* *CA147* und *CA147_1* (10Ni/3.3Fe-ZSM-5)

Die Katalysatoren mit jeweils nur einem imprägnierten Metall zeigen die charakteristischen Reflexe des jeweiligen Metalloxids (siehe Bild B in Abbildung 5.28). Folglich sind die Reflexe für NiO in Position 37°, 43°, 63° und 75° für den Katalysator 10Ni/0.4Fe-ZSM-5 (*CA132*) deutlich sichtbar. Die Reflexe des Kobaltoxids im Katalysator 10Co/0.4Fe-ZSM-5 (*CA133*) sind bei den Positionen 31°, 37°, 59° und 65° erkennbar. Aufgrund derselben bzw. ähnlichen Reflexlage lassen sie sich aber nicht eindeutig vom Mischoxid mit Aluminium (CoAl_2O_4) unterscheiden. Im Katalysator *CA134* (10Fe/0.4Fe-ZSM-5) sind die Reflexe in den Positionen 33°, 36°, 41°, 49°, 54°, 62°, 72° und 75° eindeutig dem Eisen(II)-oxid zuzuordnen.

Die Katalysatoren mit Nickel und Kobalt auf Fe-ZSM-5 (*CA129* und *CA140*) liefern ebenfalls die typischen Reflexe der Nickel- und Kobaltoxide, die jedoch aufgrund gleicher Reflexlagen ebenso den Mischoxiden mit Eisen (z. B. Reflex 43° und 63° für NiFe_2O_4) zuordbar sind. Eine Interaktion der Metalle ist somit nicht eindeutig. Dieselbe Analogie weist der Katalysator *CA130* (5Ni5Co/4.2Fe-ZSM-5_kom) auf. Nur er zeigt unverändert die zusätzlichen Reflexe des Eisenoxids vom Träger bei den Positionen 41°, 50° und 54°. Folglich sind die imprägnierten Metalle des Katalysators *CA130* keine Wechselwirkung mit dem Eisenoxid des Trägers eingegangen.

Für den Katalysator *CA147* mit Nickel auf Fe-ZSM-5 sind im frischen Material eindeutig die

typischen Reflexe für Nickeloxid sichtbar (siehe Bild C in Abbildung 5.28), wie sie bereits für die Probe CA132 genannt wurden. Nach der externen Reduktion sowie nach dem HDO-Test (CA147_1) bleiben diese Reflexe unkenntlich. Dafür erscheinen die charakteristischen Reflexe des metallischen Nickels im gebrauchten Katalysator bei den Positionen 44°, 52° und 72°. An Position 44° überlappen zudem die Reflexe für metallisches Eisen und für NiFe-Legierung. Diese beiden Möglichkeiten werden jedoch ausgeschlossen, weil ein weiterer typischer Reflex beider Metalle bei Position 56° fehlt. Weder für diesen Katalysator noch für seinen Träger sind Reflexe des Eisenoxids erkennbar. Die Reflexe an den Positionen 43° und 63° sind zudem typisch für das Mischoxid NiFe_2O_4 , hingegen fehlen weitere Reflexe zur Absicherung seiner Existenz. Mit diesen gewonnenen Kenntnissen zum Katalysator CA147 sind Wechselwirkungen des Eisens im Zeolithgitter mit dem imprägnierten Nickel möglich, werden jedoch als unwahrscheinlich erachtet.

Azidität Mit Hilfe der IR-Spektroskopie mit adsorbiertem Pyridin wurde die relative Gesamtazidität (Summe der Peakflächen) und die Art der Azidität im Vergleich zu den eisenfreien Vertretern ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.23 gelistet und die IR-Spektren in Abbildung 5.29 dargestellt.

Tabelle 5.23: Azidität der Katalysatoren 10Ni/3.3Fe-ZSM-5 (CA147) und 10Ni10Co/H-ZSM-5 (CA121) sowie der zugehörigen Träger

Katalysator (Code)	Art der Azidität (py-IR)		
	Gesamtintensität [Peakfläche]	BAS [%]	LAS [%]
10Ni10Co/H-ZSM-5 (CA121)	11,0	15	85
10Ni/3.3Fe-ZSM-5 (CA147)	14,9	10	90
H-ZSM-5	12,1	85	15
3.3Fe-ZSM-5	13,0	80	20

BAS = Brønsted-saure Zentren; LAS = Lewis-saure Zentren

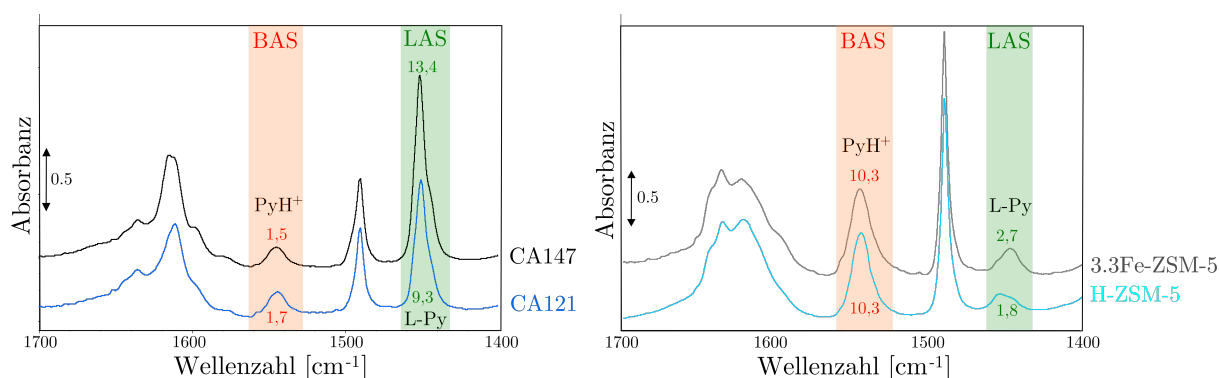


Abbildung 5.29: Pyridin-IR-Spektren der Katalysatoren CA147 (10Ni/3.3Fe-ZSM-5) und CA121 (10Ni10Co/H-ZSM-5) sowie der zugehörigen Träger, gemessen bei 150 °C; die Flächen der Brønsted-aziden Zentren (BAS) zu Lewis-aziden Zentren (LAS) werden durch die Zahlen unter den Peaks wieder gegeben

Der Katalysator 10Ni/3.3Fe-ZSM-5 (CA147) besitzt eine um 1/3 höhere Gesamtazidität im Vergleich zu 10Ni10Co/H-ZSM-5 (CA121). Der Anteil der Brønsted-sauren Zentren verändert sich nur geringfügig mit 10 % BAS für CA147 und 15 % BAS für CA121. Im Träger mit Eisen

(3.3Fe-ZSM-5) liegt ebenfalls ein um 5 % geringerer BAS-Anteil vor. Der Kurvenverlauf der IR-Spektren mit adsorbiertem Pyridin bleibt dabei unverändert. In der Azidität der eisenhaltigen Katalysatoren gibt es zusammenfassend nur leichte Unterschiede, verursacht durch das Eisen.

Zusammenfassend sind aus den Charakterisierungsdaten der Katalysatoren mit eisenhaltigen Zeolithen keine eindeutigen Veränderungen im Vergleich zu eisenfreien Zeolithträgern erkennbar. Das Eisen im Zeolithen bildet keine Legierung mit den imprägnierten Metallen Nickel oder Kobalt und zeigt zudem keine starke Wechselwirkung. Wie von der Syntheseroute der eisenhaltigen Zeolithe zu erwarten war, ist der Eisenanteil im Zeolithen gebunden und für Interaktionen mit den imprägnierten Metallen unzugänglich. Der Zeolith mit einem hohen Eisengehalt verfügt zwar über freies Eisenoxid in den Katalysatorporen, doch auch dieses ist durch die Zeolithumgebung so verändert, dass es ebenfalls ungeeignet ist für eine zusätzliche enge Interaktion mit den imprägnierten Metallen.

Aktivitätstest der Katalysatoren mit Eisen im Zeolithgerüst mittels Phenol-HDO

Die Ergebnisse der Hydrodeoxygenierung von Phenol mit den Katalysatoren auf Basis von eisenhaltigen Zeolithen sind in Tabelle 5.24 gelistet. Als Referenz wurde wieder der Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5 (CA136) verwendet.

Tabelle 5.24: HDO von Phenol mit den Katalysatoren auf eisenhaltigen Zeolithen sowie mit der Referenz 10Ni10Co/H-ZSM-5 (CA136)

Experiment (Code)	Katalysatorbezeichnung	m-Bilanz [%]	C-Bilanz [%]	X [%]	S _{an} [%]	S _{ol} [%]	DOD [%]
Blank01	0.4Fe-ZSM-5	100	86	17	5	0	63
Blank02	2.0Fe-ZSM-5_kom	100	89	12	7	34	44
Blank03	3.3Fe-ZSM-5	100	66	34	8	28	40
Blank04	4.2Fe-ZSM-5_kom	100	84	19	0	0	82
Blank05	H-ZSM-5	98	72	32	7	33	25
CA136_1	10Ni10Co/H-ZSM-5	99	97	82	32	58	42
CA129_3 ^{a)}	5Ni5Co/0.4Fe-ZSM-5	97	69	73	48	30	61
CA132_1	10Ni/0.4Fe-ZSM-5	98	67	57	53	29	62
CA133_1*	10Co/0.4Fe-ZSM-5	96	71	32	1	27	47
CA134_3	10Fe/0.4Fe-ZSM-5	97	100	0	0	0	0
CA140_3 ^{b)}	10Ni10Co/2.0Fe-ZSM-5_kom	98	91	72	16	67	28
CA147_1 ^{a)} *	10Ni/3.3Fe-ZSM-5	99	77	77	48	42	57
CA130_3	5Ni5Co/4.2Fe-ZSM-5_kom	99	76	76	40	55	45

Reaktionsbedingungen: 5 Gew.-% Phenol in dest. Wasser, Katalysator/Phenol-Massenverhältnis = 1:20 (bzw. ^{a)} 1:30 und ^{b)} 1:10), 250 °C, 1 h, 50 bar H₂, 650 rpm; Blank-Tests mit 2 g Trägermaterial; X_{Phenol} = Umsatz von Phenol; S_{an} = Selektivität für das deoxygenierte Produkt Cyclohexan; S_{ol} = Selektivität für das oxygenierte Produkt Cyclohexanol; * Einfachbestimmung der HDO

Ein Vergleich der Katalysatoren mit dem Zeolith-Träger 0.4Fe-ZSM-5 zeigt, dass der Katalysator 5Ni5Co/0.4Fe-ZSM-5 (in Experiment CA129_3) in Bezug auf den Phenolumsatz und Deoxygenierung am effektivsten ist (X = 73 % und DOD = 61 %). Unter Berücksichtigung des geringeren Katalysator/Phenol-Massenverhältnis = 1:30 im Experiment CA129_3 ist die Katalysatorleistung besonders hoch und vergleichbar mit den Leistungen des Referenzkatalysators

10Ni10Co/H-ZSM-5 (Experiment *CA136_1*). Ebenfalls gute Leistungen erbringt der Katalysator 10Ni/0.4Fe-ZSM-5 (Experiment *CA132_1*) mit einem etwas geringeren Phenol-Umsatz von 57 % und einem gleichbleibenden DOD = 62 % im Vergleich zu 5Ni5Co/0.4Fe-ZSM-5. Der Katalysator 10Co/0.4Fe-ZSM-5 in Experiment *CA133_1* zeigt eine erhöhte Selektivität für Benzen mit sonst mäßiger Aktivität (32 % Umsatz und 47 % DOD). Im Gegensatz dazu ist der Katalysator 10Fe/0.4Fe-ZSM-5 in Experiment *CA134_3* unter den gegebenen Reaktionsbedingungen inaktiv. Hingegen liefert die Phenol-HDO mit dem Träger (Experiment *blank01*) eine gewisse Aktivität mit 17 % Umsatz und einer hohen Selektivität für deoxygenierte Produkte (DOD = 63 %). Ein zu hoher Eisenanteil im Katalysator hemmt somit die Katalysatorleistung. Diese Experimente mit verschiedenen imprägnierten Metallen auf dem Träger *0.4Fe-ZSM-5* verdeutlichen erneut die Synergie zwischen Nickel und Kobalt. Dieser synergetische Effekt begünstigt die katalytische Effizienz des bimetalischen Katalysators im Vergleich zu den monometallischen Systemen. Mit Verweis auf die zuvor dargelegte Charakterisierung der Katalysatoren und Träger ist ein Einfluss des Eisens im Zeolithen – wegen seines geringen Anteils von 0,4 Gew.-% – nicht ermittelbar.

Die Katalysatoren mit den käuflich erworbenen Eisen-Zeolithen *CA130* und *CA140* sind ebenfalls aktiv in der Umsetzung von Phenol ($X = 72 - 76\%$). Obwohl im Experiment *CA140_3* mit dem 10Ni10Co/2.0Fe-ZSM-5 kom ein größeres Katalysator/Edukt-Massenverhältnis von 1:10 verwendet wurde, ist der erzielte Deoxygenierungsgrad mit 28 % verhältnismäßig gering, wegen einer hohen Selektivität zu Cyclohexanol ($S_{ol} = 67\%$). Die durchgeführten Charakterisierungen (siehe vorherige Abschnitte) zeigen keine Besonderheiten des Katalysators, daher könnte eine Beeinflussung des Reaktionsmechanismus durch das enthaltene Eisen die Ursache der abweichenden Ergebnisse in der Phenol-HDO sein. Weiterhin ist zu den HDO-Ergebnissen (siehe Experiment *CA130_3* in Tabelle 5.24) des Katalysators *CA130* anzumerken, dass das Eisenoxid im Träger unveränderte XRD-Reflexe nach der Reaktion zeigt und daher keinen negativen Einfluss auf dessen katalytische Leistung haben dürfte.

Der Katalysator 10Ni/3.3Fe-ZSM-5 in Experiment *CA147_1* ist besonders aktiv unter Berücksichtigung der geringeren eingesetzten Katalysatormenge mit einem Phenolumsatz von 77 % und einem DOD = 57 %. Jedoch zeigt bereits das Trägermaterial 3.3Fe-ZSM-5 in der Phenol-HDO (Experiment *Blank03*) einen hohen Umsatz von 34 % mit einem DOD = 40 % im Gegensatz zu den HDO-Ergebnissen der anderen Trägermaterialien. Eine Gegenüberstellung der Ergebnisse der beiden nickelhaltigen Katalysatoren 10Ni/0.4Fe-ZSM-5 (*CA132*) und 10Ni/3.3Fe-ZSM-5 (*CA147*) zeigt für letzteres einen um 20 % höheren Phenol-Umsatz mit sehr nahe beieinander liegendem DOD mit ca. 60 %. Dies lässt die Vermutung zu, dass Eisen im Zeolithgerüst möglicherweise ab eines gewissen Anteils als Promotor fungiert. Mittels der durchgeführten Charakterisierungen (siehe vorherige Abschnitte) konnte dies nicht nachgewiesen werden. Weitere HDO-Tests könnten Klarheit schaffen. Da jedoch im Allgemeinen die Effizienz der Katalysatoren mit den eisenhaltigen Zeolithen keine Steigerung als die der Katalysatoren mit dem Träger H-ZSM-5 zeigte, wurde von weiteren Experimenten abgesehen.

Mit Nickel bzw. Nickel-Kobalt imprägnierte Katalysatoren auf eisenhaltigem ZSM-5 sind katalytisch aktiv in der Hydrodeoxygenierung von Phenol. Im Vergleich zu den Katalysatoren mit dem Träger H-ZSM-5 ist lediglich ihr Vermögen, Phenol umzusetzen, etwas geringer (6 % - 15 %). Hingegen liefern die imprägnierten Katalysatoren mit Eisen im Zeolithgitter einen um bis zu 20 % höheren DOD. Das im Zeolith enthaltene Eisen scheint einen Einfluss auf die Katalysatorleistung in der Phenol-HDO zu haben.

5.4.3. Resümee

Die Einführung des Eisens im bestehenden Katalysatorsystem wurde mit diesem Kapitel beleuchtet. Dabei wurden zwei Wege verfolgt. Einerseits wurde das Zweitmetall Kobalt gegen Eisen ersetzt und andererseits wurde Eisen im Zeolithen gebunden.

Im Katalysatorsystem 10Ni10Fe/H-ZSM-5 sind die Metalle heterogen verteilt mit einer weiten Partikelgrößenvariation. Dabei wurde eine enge Wechselwirkung zwischen Eisen und Nickel detektiert, die zum Teil zu einer Legierungsbildung führte. In der Deoxygenierung von Phenol ist dieser Katalysator aktiv in Bezug auf Umsatz und DOD – vergleichbar mit dem Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5. Mit steigendem Eisenanteil nimmt jedoch die Katalysatorleistung bezüglich des Phenolumsatzes ab, so dass der Eisen-Katalysator 10Fe/H-ZSM-5 inaktiv ist. Der DOD erhöhte sich hingegen mit steigendem Nickel/Eisen-Massenverhältnis im Katalysator. Wahrscheinlich sind höhere Reaktionstemperaturen erforderlich, um einen hohen Phenolumsatz zu erreichen.

Die eisenhaltigen Zeolithe und die daraus erzeugten Katalysatoren zeigen in ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften keine eindeutigen Veränderungen im Vergleich zu den eisenfreien Systemen. Ein zu geringer Eisenanteil im Zeolith (bis 3 %) lässt keine Wechselwirkung mit den imprägnierten Metallen Nickel und Kobalt erkennen. Erst mit einem höheren Eisengehalt im Zeolith 4.2Fe-ZSM-5_{kom} liegt Eisenoxid in den Poren vor. Insgesamt sind diese Katalysatorsysteme (Nickel bzw. Nickel-Kobalt imprägniert auf eisenhaltiges ZSM-5) aktiv in der Hydrodeoxygenierung von Phenol. Im Vergleich zu den eisenfreien Katalysatoren ist der Phenolumsatz geringfügig niedriger mit einem etwas höheren Deoxygenierungsgrad, so dass möglicherweise ein höherer Eisengehalt promovierend wirkt. Schärfere Reaktionsbedingungen würden zudem die Katalysatorleistung steigern.

5.5. HDO mit Lignin-stämmigen Ausgangsmaterialien

HDO-Experimente mit verschiedenen Lignin-stämmigen Ausgangsmaterialien wurden durchgeführt, um die Leistungsfähigkeit des Katalysators schrittweise vom flüssigen Bioöl über reine Lignine zum Zielmaterial der vorbehandelten Schwarzlauge zu evaluieren. Um die typischen Summenparameter DOD, Ausbeute und Brennwert für die katalytische Aktivität des Katalysators in der HDO mit diesen Ausgangsmaterialien zu bestimmen, wurde auf die Elementaranalyse zurückgegriffen, weil nicht alle Produkte mittels GC detektierbar sind, wie beispielsweise höhermolekulare Verbindungen. Soweit es möglich war, wurden ergänzend andere Analysetechniken, z. B. NMR, angewandt.

5.5.1. HDO von Pyrolyseöl

Das verwendete Pyrolyseöl wurde aus Holz mittels einer schnellen Pyrolyse von der *PYTEC GmbH* hergestellt. Die Eigenschaften des Bioöls sind in der Tabelle 5.25 gelistet. Die Aschebestimmung nach DIN 51719 ergab einen vernachlässigbar kleinen Aschegehalt von 0,08 Gew.-%.

Der Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5 ist nachweislich in der Lage, Pyrolyseöl zu deoxygenieren [68, 97, 135]. Zur Überprüfung und Bestätigung der Literaturbefunde wurde der von der Autorin hergestellte Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5 (*CA146*) in der HDO des Pyrolyseöls unter angepassten Reaktionsbedingungen (5 Gew.-% Pyrolyseöl, Pyrolyseöl/Katalysator-Massenverhältnis = 1:10, 2 h, 250 °C und 50 bar H₂) und unter abgewandelter Aufarbeitungsprozedur der Produktphase (siehe Beschreibung in Abschnitt 4.5.2 auf Seite 36) getestet. Das Resultat (Doppelbestimmung) der eigenen Experimente und die Ergebnisse aus der Literatur [135] sind in Tabelle 5.26 gegenübergestellt.

Tabelle 5.25: Eigenschaften des Pyrolyseöls von der PYTEC GmbH

C	H	N	O ^a	H ₂ O-Gehalt ^b *	pH *	HHV
62,9 %	5,8 %	0,1 %	31,2 %	29,6 %	3,2	24,7 MJ/kg

HHV = Brennwert, Berechnung nach der Methode von CHANNIWALA und PARIKH [203]

* Bestimmung aus der Feuchtmasse

^a Bestimmung des Sauerstoffanteils mittels Differenzmethode der Elementaranalyse^b Bestimmung des H₂O-Gehalts mittels Karl-Fischer-Titration

Tabelle 5.26: Ergebnisse der HDO von Pyrolyseöl mit dem Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5

Experiment	Reaktionsbedingungen			Ergebnisse		
	Temperatur [°C]	H ₂ -Druck [bar]	Zeit [h]	Y _{UBO} [%]	DOD [%]	HHV [MJ/kg]
Pyrolyseöl (gealtert)	-	-	-	-	-	24,7
CA146_7*	250	50	2	27	21	28,3
R0 (Pyrolyseöl)	-	-	-	-	-	23,6
R1	250	40	4	36	17	29,2
R3	300	40	4	36	22	28,9
R5	300	50	2	36	12	27,7

Reaktionsbedingungen (250 ml-Autoklav): 5 g Pyrolyseöl in 100 ml dest. Wasser und 0,5 g Katalysator;

Experimente R0 bis R5 aus Referenz [135] mit folgenden Reaktionsbedingungen (50 ml-Autoklav):

5 g Pyrolyseöl in 25 g dest. Wasser und 0,5 g Katalysator (10Ni10Co/ H-ZSM-5);

Y_{UBO} = Ölausbeute; DOD = Deoxygenierungsgrad; HHV = Brennwert bezogen auf UBO,

Berechnung nach der Methode von CHANNIWALA und PARIKH [203]; * Ergebnisse aus Mittelwerten

Der hergestellte Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5 (CA146) vermag ebenfalls das Pyrolyseöl zu deoxygenieren. Die Ausbeute des veredelten Bioöls betrug $Y_{UBO} = 27\%$ mit einer Deoxygenierung von $DOD = 21\%$. Der Brennwert (HHV) erhöhte sich dadurch um 13 %. Dieses Resultat wurde, anders als in der Literatur angegeben, ohne sog. Balancing-Faktor (Berücksichtigung von Masseverlusten) berechnet, weil eine Massenbilanz von 98 % und eine Kohlenstoffbilanz von 95 % ermittelt wurde. Aus der Literatur [135] sind DOD von 12 bis 30 % und Ölausbeuten von 34 bis 37 % unter Variation der Reaktionsbedingungen angegeben. Ein direkter Vergleich unter exakt gleichen Reaktionsbedingungen wurde nicht durchgeführt. Die Versuche R1 (H₂-Druck 10 bar niedriger) und R5 (Reaktionstemperatur 50 K höher) der Referenz mit jeweils nur einer veränderten Variablen liefern jedoch ähnliche Ölausbeuten und DOD. Die Literaturbefunde konnten somit reproduziert werden.

Für einen besseren Vergleich der Produktzusammensetzungen wurde ein VAN KREVELEN-Plot für diese Produkte erstellt. Abbildung 5.30 zeigt stets ein niedrigeres O/C-Verhältnis und ein höheres H/C-Verhältnis im Vergleich zum Ausgangsmaterial. Ausgehend von einer veränderten Zusammensetzung des Eduktes bedingt durch die lange Lagerung findet dieses Verhalten gleichermaßen Ausdruck in den Referenzexperimenten [135] und spiegelt eine erfolgreiche Deoxygenierung des Bioöls wieder. Die Untersuchungsergebnisse aus der Literatur sind erneut mit den eigenen Befunden belegt und reproduziert.

Um einen detaillierteren Einblick in die chemische Zusammensetzung des Bioöls zu erhalten, wurde die Technik der NMR mit deuteriertem Dimethylsulfoxid (d₆-DMSO) als Lösungsmittel angewandt. Die ¹³C-NMR-Spektren des Edukts und des HDO-Produkts sind in Abbildung 5.31

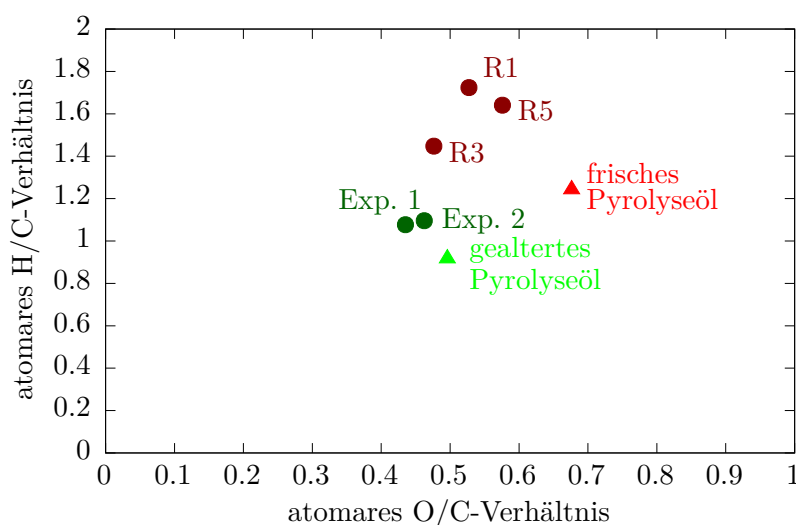


Abbildung 5.30: VAN KREVELEN-Plot für Pyrolyseöl und veredeltes Pyrolyseöl mit 10Ni10Co/H-ZSM-5 (*Exp. 1* und *2*) im Vergleich zur Referenz [135] (*R1*, *R3* und *R5*)

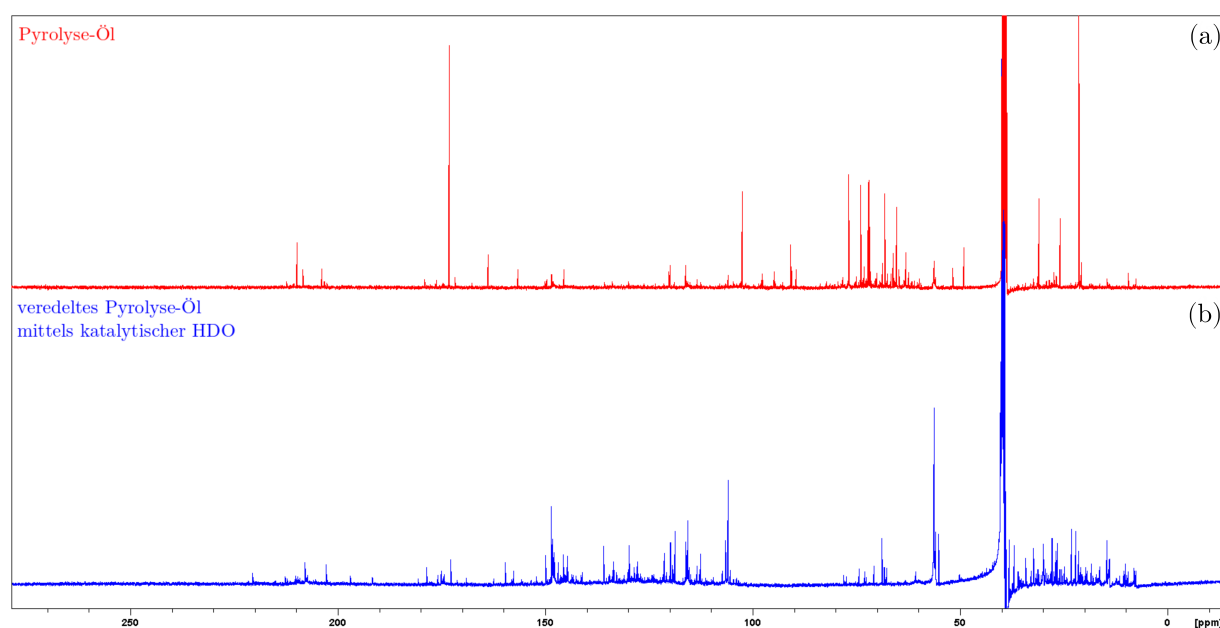


Abbildung 5.31: ^{13}C -NMR-Spektren (a) des Pyrolyseöls und (b) des mittels katalytischer HDO veredelten Pyrolyseöls mit dem Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5

gegenübergestellt. Es sind deutlich Veränderungen in der Signallage und Signalintensität zu erkennen. Die typischen Signale für Alkylgruppen bis zu einer chemischen Verschiebung von $\delta = 40$ ppm [197] sind im Pyrolyseöl klar erkennbar auf drei dominante Peaks aufgeteilt und nach der HDO des Pyrolyseöls in viele verschiedene Signale aufgetrennt. Weiterhin nehmen die Signale im Bereich für Alkohole ($\delta = 140 - 180$ ppm [197]) sowie für Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren ($\delta \geq 170$ ppm [197]) mit der Veredelung sichtbar ab. Dies deutet auf die Fähigkeit des Katalysators, Wasserstoff zu aktivieren und C–O-Bindungen zu brechen. Im Gegensatz dazu erhöht sich

die Anzahl und Intensität der Signale im Bereich von $\delta = 107 - 160$ ppm, die den Aromaten und Alkenen zugeordnet werden [197].

Diese Befunde sind ein wichtiger Beweis dafür, dass der Katalysator deutlich die Fraktionen der Sauerstofffunktionalitäten (Säuren, Aldehyde, Ketone und Alkohole) verringert und die Fraktionen der Aromaten sowie Aliphaten erhöht.

Die Ergebnisse zur HDO von Pyrolyseöl mit dem Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5 sind ein wichtiges Indiz für die Fähigkeit des Katalysators, trotz des hohen Anteils an Mikroporen auch sterisch anspruchsvolle Moleküle wie Ligninfragmente deoxygenieren zu können.

5.5.2. HDO von Lignin

Zwei unterschiedliche Sorten von Lignin wurden direkt in einer HDO-Reaktion getestet. Einerseits wurde kommerziell erhältliches Organosolv-Lignin von *Sigma Aldrich* verwendet, das jedoch ungewöhnlicherweise Schwefel enthält. Dieses wird daher im folgenden nur als *Lignin* bezeichnet. Ein weiteres Lignin wurde von den TI-Projektpartnern zur Verfügung gestellt mit der Bezeichnung *OSLignin*, welches mit dem Organosolv-Verfahren hergestellt wurde. Details zur Herstellung des Organosolv-Lignins sind in der Literatur [204] angegeben. Die Elementaranalysen beider Lignine sind in der Tabelle 5.27 gelistet. Für beide Ligninsorten war kein Aschegehalt gemäß DIN 51719 bestimmbar.

Tabelle 5.27: Eigenschaften der verschiedenen Lignine.

Bezeichnung	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	O [%]*	HHV [MJ/kg]
<i>Lignin</i>	64,2	6,0	0,2	0,1	29,4	26,5
<i>OSLignin</i>	60,0	6,0	0,3	0,0	33,7	24,6

* Bestimmung des Sauerstoffanteils mittels Differenzmethode der Elementaranalyse

HHV = Brennwert, Berechnung nach der Methode von CHANNIWALA und PARIKH [203]

Da die Lignine aus dem Organosolv-Verfahren besonders rein sind, können in der HDO Katalysatorvergiftungen durch Verunreinigungen (Alkalien, Schwefel, Asche) ausgeschlossen werden. Somit dienen diese Versuche dazu, weitere Aussagen zur Diffusionsbegrenzung des Katalysators zu treffen.

Die Ergebnisse der HDO von Lignin sind in Abbildung 5.32 dargestellt. Mit beiden Einsatzstoffen ist eine Deoxygenierung von 18% erkennbar, die ausschließlich mit Hilfe des Katalysators möglich ist, denn die Blindversuche ohne Katalysator zeigen eine Deoxygenierung $\leq 4\%$. Mit dem Lignin von *Sigma Aldrich* wurden sehr geringe Ölausbeuten $\leq 13\%$ erzielt, so dass der Grad der Deoxygenierung wenig aussagekräftig ist. Der Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5 liefert hingegen bessere Resultate in der HDO des Organosolv-Lignins in Bezug auf die Ölausbeute mit 66 % bei gleichbleibendem DOD. Daraus lässt sich auf eine tatsächliche katalytische Deoxygenierung schließen.

^{13}C -NMR Um die Befunde zur Lignin-HDO zu stützen, wurden die Versuche mittels NMR überprüft. Aufgrund des polymeren Charakters von Lignin ist dessen NMR-Untersuchung problematisch und für ein besseres Signal/Rausch-Verhältnis wird Lignin typischerweise acetyliert [205, 206]. Dies ist für quantitative ^1H -NMR-Untersuchungen unerlässlich, jedoch für qualitative Ermittlungen mittels ^{13}C -NMR nicht notwendig. Für eine schnelle Überprüfung sind mit der unveränderten Form des Lignins nach wie vor Aussagen über bestimmte funktionelle Gruppen

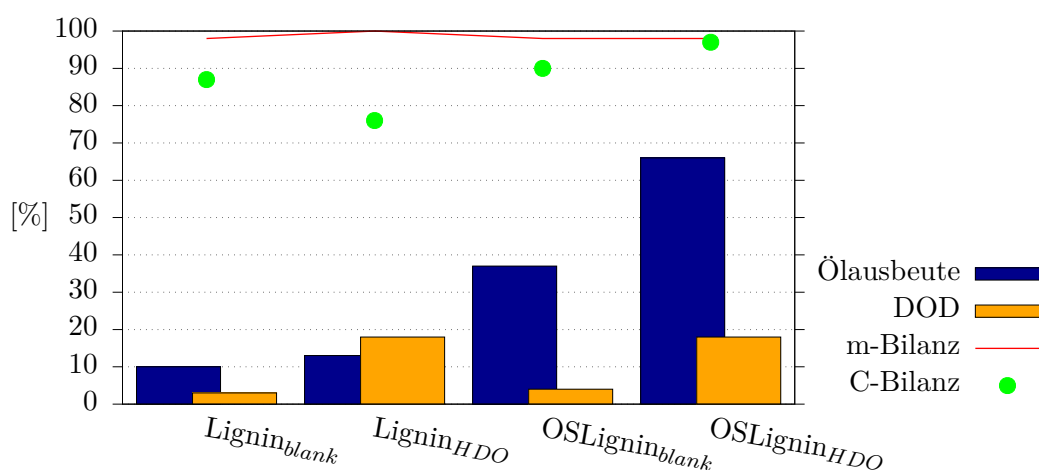


Abbildung 5.32: Ergebnisse zur HDO von Lignin mit dem Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5; Reaktionsbedingungen: 1,5 Gew.-% Lignin in 100 ml Wasser, 0,5 g Katalysator, 2 h, 250 °C und 50 bar H₂

möglich. Die NMR-Spektren des Lignins von *Sigma Aldrich* sind aufgrund der geringen Produktkonzentration (aufgrund der niedrigen Ölausbeute) wenig aussagekräftig und daher nicht abgebildet. Die ¹³C-NMR-Spektren (in d₆-DMSO) des Organosolv-Lignins und seiner Produkte sind in Abbildung 5.33 gegenüber gestellt.

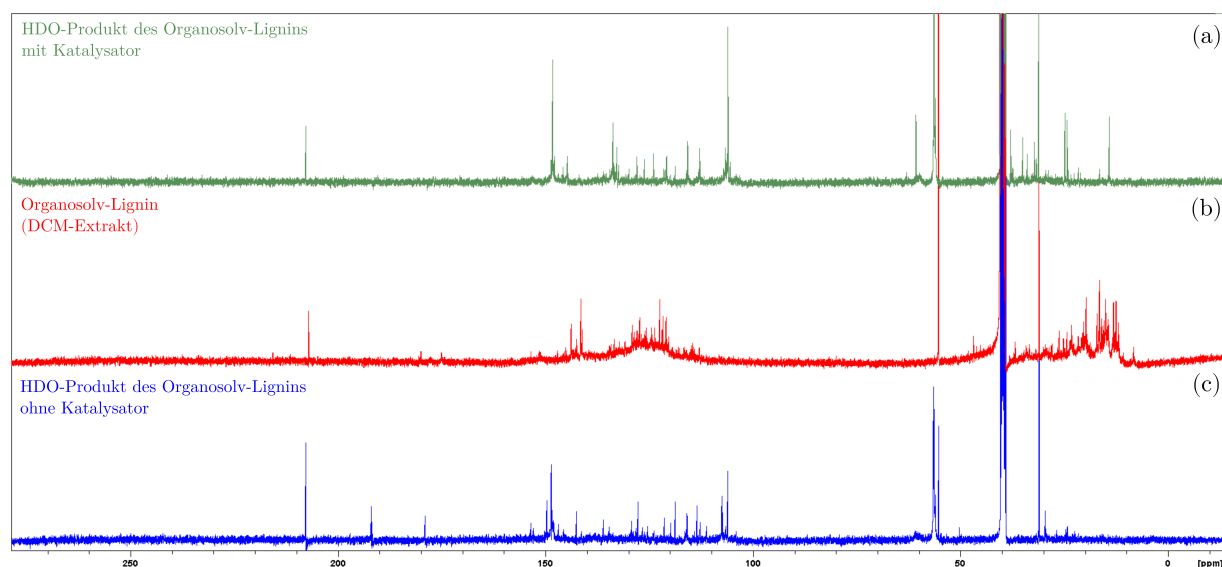


Abbildung 5.33: ¹³C-NMR-Spektren des (b) Organosolv-Lignins und der HDO-Produkte (a) mit Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5 sowie (c) ohne Katalysator

Die typischen Signale für die funktionellen Gruppen von Lignin sind in den NMR-Spektren des Organosolv-Lignins (*OSLignin*) erkennbar. Die Signalauflösung des DMSO-Extrakts von *OSLignin* (siehe Spektrum (b) in Abbildung 5.33) ist aus den oben genannten Gründen schlechter als die der HDO-Produkte. Die Signale konzentrieren sich jedoch auf den Bereich der Kohlenstoffe für Alkylgruppen und Aromaten [197] mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 10 - 40$ ppm sowie $\delta = 110 - 145$ ppm. Weiterhin sind drei prägnante Signale bei $\delta = 30$ ppm (Alkylgruppe), $\delta = 55$ ppm (Ethergruppe) und $\delta = 208$ ppm (Keto-Gruppe) [197]) erkennbar.

Nach der Hydrodeoxygenierung des Organosolv-Lignins ohne Katalysator (Experiment *OSLi*-

gnin_blank) bleiben diese drei dominanten Signale erhalten (siehe Spektrum (c) in Abbildung 5.33), wobei sich das Ethersignal aufgespalten hat. Zudem verringert sich die Intensität und Anzahl der typischen Signale für Alkylgruppen bei der chemischen Verschiebung von $\delta = 10 - 40$ ppm. Die Signale im Aromatenbereich (100 - 160 ppm [197]) sind vermehrt ausdifferenziert. Die Verhältnisse der Signalintensitäten haben sich jedoch nicht wesentlich geändert.

Im Vergleich dazu verändern sich die Verhältnisse der NMR-Signale zueinander im Experiment *CA135_10* – dem hydrodeoxygenierten Organosolv-Lignin mit Katalysator (siehe NMR-Spektrum (a) in Abbildung 5.33). Das prägnante Ketonsignal bei $\delta = 208$ ppm verliert an Intensität im Gegensatz zu den Signalen der Aromaten. Das Ethersignal bei $\delta = 55$ ppm bleibt dominant, jedoch mit steigender Tendenz zur Aufspaltung in weitere Ethergruppen. In Analogie dazu verlaufen die Kohlenstoffsignale im Bereich der Alkylgruppen. Der Katalysator ist somit fähig, Wasserstoff zu aktivieren und C–O-Bindungen im Lignin zu brechen.

Folglich belegen diese Befunde der NMR-Analytik, dass der Katalysator die chemische Natur des Organosolv-Lignins zu Gunsten von sauerstofffreien Verbindungen verändert, indem er den Anteil der Sauerstofffunktionalitäten (Ether, Ketone und Alkohole) verringert und sowohl den Anteil der Aromaten als auch der Aliphaten erhöht.

Vergleich der Lignin-HDO mit Literaturangaben Es sind nur wenige Reaktionen zur direkten HDO von Lignin in der Literatur beschrieben, da dies meist im Zwei-Stufen-Prozess mit einer anfänglichen Pyrolyse unter drastischeren Bedingungen, gefolgt von einer HDO des erzeugten Bioöls, durchgeführt wird. Dennoch wurde ein Überblick über die katalytische hydrothermale Behandlung von Lignin unterschiedlichen Ursprungs von KLOEKHORST [207] zusammengestellt (siehe Abbildung 5.34).

Diese Übersicht verdeutlicht, dass bei niedrigeren Reaktionstemperaturen (200 - 250 °C) die Ölausbeute geringer ist als bei höheren Temperaturen (> 300 °C). Dies stimmt mit den eigenen Befunden überein. Weiterhin ist daraus zu entnehmen, dass schärfere Reaktionsbedingungen, wie höhere Reaktionstemperaturen und Reaktionszeiten sowie ein größeres molares Katalysator/Edukt-Massenverhältnis förderlich für eine höhere Ölausbeute und Deoxygenierung sind. Studien belegen dies zudem durch Arbeiten nahe am überkritischen Bereich des Lösungsmittels [204]. Aufgrund technischer Limitierungen waren eigene Untersuchungen unter überkritischen Reaktionsbedingungen für Wasser nicht möglich.

Die in der Übersicht von KLOEKHORST zuletzt angegebene Reaktion von Organosolv-Lignin [208] erfolgte näherungsweise unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen (50-100 K höhere Temperatur, Ethanol-Wasser-Gemisch als Lösungsmittel und Ni/C-Katalysator) wie die der eigenen Experimente mit Lignin. In dieser Referenz wurde eine Ölausbeute von 66-91 % erzielt [208]. Die eigene Lignin-HDO liegt in diesem Bereich mit $Y_{UBO} = 66\%$. Die eigenen Lignin-Experimente sind folglich konsistent mit den Literaturbefunden.

Mit den durchgeführten Versuchen zur Lignin-HDO wurde bewiesen, dass mit Hilfe des Katalysators 10Ni10Co/H-ZSM-5 eine Deoxygenierung (DOD = 18 %) von Lignin unter milden Reaktionsbedingungen möglich ist. Der Katalysator ist in der Lage, sterisch anspruchsvolle Moleküle zu spalten und zu sauerstofffreien Verbindungen umzusetzen. Unter Zuhilfenahme der Literaturangaben [207] würden schärfere Reaktionsbedingungen bessere Ölausbeuten und Deoxygenierungen liefern.

feed	solvent	catalyst	T (°C)	t (min)	P (bar)	major products	yield ^a (wt % on lignin intake)		
							oil	Ph.	Ar.
ethanol extracted aspen lignin	dioxane	Cu–CrO	250–260	1080	200–350	cyclohexanols	70	NR	NR
maple/spruce wood lignin	dioxanewater 1:1 NaOH (3%)	Cu–CrO, Raney Ni, Pd/C, Rh/C, Ru/C, Ru/Al ₂ O ₃	170–250	300–360	34–200	lignin monomers	13–27	NR	NR
indulin AT lignin	phenolics tetralin, cat. cracker bottom	Ni–W/SiO ₂ –Al ₂ O ₃ (PO ₄)	300–450	30–60	35–240	cresols, xylenols	77–100	1–5	NR
organosolv lignin	1-methyl-naphthalene	Ni/Mo, Co/Mo/Al ₂ O ₃ (S)	404–428	60	70	phenol (~30%), cresols (~40%)	51–90	2–10	NR
rye straw lignin	tetralin	red mud (S), CoMo γ -Al ₂ O ₃	400	240	150	NR	75–78	18–21	NR
multiple lignin sources		Fe ₂ O ₃ , Raney Ni, Pd/C, NiMo on various supports	350–450	0–120	30–120	phenolics	15–81	6–16	NR
multiple lignin sources		Ni/Mo on Cr ₂ O ₃ and alumina	395–430	20–60	90–100	aromatics, phenolics	50–65	4.7–9.4	5.6–10.8
BCD lignin	alcohol water mixture	CoMo/Al ₂ O ₃ , NiMo, NiW (S)	350–385		100–150	alkylphenolics/aromatics	≈70	NR	>30
white birch lignin	water, dioxane H ₃ PO ₄	Ru/C, Pd/C, Rh/C, Pt/C	200	240	40	syringylpropanoignacylpropanol	NR	NR	5–46
pyrolytic alcell lignin oil	dodecane	Ru/C	350	120	100	cyclic alkanes, alkylated cyclohexanols, linear/branched alkanes	NR	NR	NR
organosolv cornstalk lignin	65% vol ethanol–water	Ru/C, Pt/C, Pd/C	225–300	30–180	20	alkylated phenolics, guaiacols, syringols	NR	NR	NR
alkali lignin	1:1 ethanol–water	Ru/Al ₂ O ₃ , Pt/C, Ru/C, Ni/Al ₂ O ₃ , Ni/C	200–325	15–360	50	alkylphenolics	NR	NR	NR
olive tree organosolv lignin frac.	formic acid	10% Ni AlSBA15	200	30		syringaldehyde, desaspitinol	10–35	NR	NR
organosolv lignin	ethanol	Ru/Al ₂ O ₃ , Ni/C	300–350	120	50		33–95	NR	NR

^aPh., phenolics; Ar., aromatics; NR, not reported.

Abbildung 5.34: Übersicht zu Forschungsarbeiten über katalytische hydrothermale Behandlungen von Lignin unterschiedlichen Ursprungs [207]

5.5.3. HDO von vorbehandelter Schwarzlauge

Unter den Lignin-stämmigen Ausgangsmaterialien ist die HDO von vorbehandelter Schwarzlauge eine der herausforderndsten Varianten für den Katalysator, da die Schwarzlauge neben einer Vielzahl an Ligninfragmenten auch Verunreinigungen enthält. Im Folgenden werden die HDO verschiedenen vorbehandelter Schwarzlaugen beschrieben. Diese werden dabei *hydrothermal behandelte* oder auch allgemeiner einfach *vorbehandelte Schwarzlauge* genannt. Beide Bezeichnungen stehen für eine HTL-Anwendung der Schwarzlauge, die im jeweiligen Unterkapitel detaillierter beschrieben wird.

HDO von Schwarzlauge

Zur Veranschaulichung, dass die Schwarzlauge nicht direkt katalytisch deoxygeniert werden kann, wurde ein HDO-Versuch mit unbehandelter Schwarzlauge (von *Zellstoff Stendal*) durchgeführt. Dazu wurde die stark alkalische Schwarzlauge angesäuert und die ausgefallenen Ligninfragmente abfiltriert, getrocknet und in der Reaktion eingesetzt. Die Eigenschaften dieses Lignins sind in Tabelle 5.28 aufgeführt.

Tabelle 5.28: Eigenschaften des aus der Schwarzlauge ausgefallten Lignins.

C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	O [%]*	Asche- gehalt [%]**	Alkalien in der Asche [%]	Aggregat- zustand
26,6	4,9	<0,1	0,7	30,4	37,4	32 Na, 3 K	fest, kristallin

* Bestimmung des Sauerstoffanteils mittels Differenzmethode der Elementaranalyse

** Bestimmung des Aschegehaltes laut DIN 51719

Für das HDO-Experiment wurden eine wässrige 2,5 Gew.-%-Lösung des ausgefallten Lignins und 10Ni10Co/H-ZSM-5 Katalysator mit einem Katalysator/Edukt-Massenverhältnis = 1:3 eingesetzt. Die Reaktion wurde bei 250 °C für 2 h mit einem H₂-Druck von 50 bar (bei Raumtemperatur) durchgeführt. Dabei wurde kein Edukt umgesetzt. Die Ausbeute und der DOD betrugen jeweils weniger als 1%. Der Katalysator wurde sofort deaktiviert. Verursacht wird dies durch den hohen Asche- und Alkalienghalt des Ausgangsmaterials.

HDO von vorbehandelter Schwarzlauge 1. Generation

Vom Projektpartner VTT wurden verschiedene Vorbehandlungen der Schwarzlauge mittels hydrothormaler Verflüssigung (HTL) durchgeführt. Dabei wurden zwei Chargen den Projektpartnern TI und LIKAT zur Verfügung gestellt – die sogenannte 1. und 2. Generation vorbehandelter Schwarzlauge. Die 1. Generation erhielt die Bezeichnung *BC02* und die 2. Generation die Bezeichnung *BC04*. Andere Chargen (*BC01* und *BC03*) wurden nicht in der HDO getestet.

Für die 1. Generation wurde von VTT in einem 1l-Autoklav 500 g Schwarzlauge aus dem Kraft-Prozess sowie 36 g NaOH in Stickstoffatmosphäre für 45 min bei 350 °C erhitzt. Diese Produktgeneration mit der Bezeichnung *BC02* war bitumenartig fest und in gängigen Lösungsmitteln schwer löslich. Sie war durch Einlagerungen von Wasser im festen Material sehr inhomogen. Das Wasser sonderte sich mit der Zeit oben ab. Außerdem war das *BC02*-Material stark alkalisch und enthielt einen hohen Natriumanteil. In der Tabelle 5.29 ist die Elementaranalyse aus der Trockenmasse der *BC02*-Probe angegeben.

Tabelle 5.29: Eigenschaften der hydrothermal vorbehandelten Schwarzlauge (*BC02*)

Bezeichnung	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	O [%] ^{a)}	Asche- gehalt [%] ^{b)}	Wasser- gehalt [%] ^{c)}	Brennwert [MJ/kg] ^{d)}
1. Generation <i>BC02</i>	64,3	5,7	0,2	0,9	9,5	19,4	30,4	27,9

^{a)} Bestimmung des Sauerstoffanteils mittels Differenzmethode der Elementaranalyse

^{b)} Bestimmung des Aschegehaltes laut DIN 51719

^{c)} Bestimmung des Wassergehaltes aus der Feuchtprobe mittels der KARL-FISCHER-Titration

^{d)} Berechnung des Brennwertes nach der Methode von CHANNIWALA und PARIKH [203]

Die Ergebnisse der HDO von *BC02* sind in Tabelle 5.30 gelistet sowie mit einem VAN KREVELEN-Plot in Abbildung 5.35 visualisiert. Die HDO-Experimente im 250 ml-Autoklav ergaben jeweils eine Massenbilanz $\geq 97\%$ und eine Kohlenstoffbilanz $\geq 70\%$.

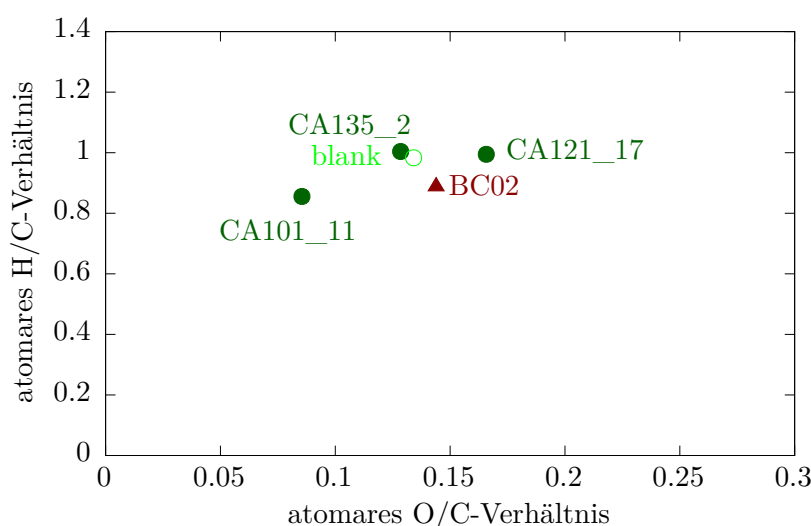
Tabelle 5.30: Ergebnisse zur HDO der hydrothermal vorbehandelten Schwarzlauge (*BC02*) mit dem Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5

Experiment	Edukt [Gew.-%]	Katalysator/ Edukt- Verhältnis	Reaktions- zeit [h]	Öl- ausbeute [%]	DOD [%]	Erhöhung des HHV [%]
<i>CA135_2</i>	4	1 : 4	1	10	12*	5
<i>CA101_11</i>	3	1 : 10	2	22	37	7
<i>BC02_blank</i>	3	-	2	40	10	4

Reaktionsbedingungen: *BC02*-Edukt in 100 ml dest. Wasser und 10Ni10Co/H-ZSM-5 Katalysator, 250 °C, 50 bar H₂ bei Raumtemperatur;

* Bestimmung des DOD aus der mit Toluol extrahierten organischen Phase;

HHV = Brennwert, Erhöhung des HHV im Vergleich zum Edukt *BC02*, Berechnung nach der Methode von CHANNIWALA und PARIKH [203]


Abbildung 5.35: VAN KREVELEN-Darstellung der HDO-Experimente mit *BC02* und dem Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5

Ein erster HDO-Versuch im 25 ml-Autoklav (Experiment *CA121_17* in Abbildung 5.35) mit dem festen Ausgangsmaterial *BC02* zeigte eine gewisse Aktivität des Katalysators mit $Y_{\text{UBO}} = 28\%$ und $\text{DOD} = 4\%$ (Bestimmungen aus der mit Toluol extrahierten organischen Phase). Dabei wurden mittels GC-MS deoxygenierte Produkte in der organischen Phase (Toluol-extrakt) detektiert. Zudem bildete sich eine weitere schaumartige und sehr stabile Emulsion (Abbildung 5.36). Es konnte jedoch kein repräsentativer Deoxygenierungsgrad für diesen Versuch bestimmt werden, weil der ermittelte Sauerstoffanteil im Produkt höher war, als das Ausgangsmaterial enthielt. Dies wird in der VAN KREVELEN-Darstellung in Abbildung 5.35 deutlich, denn das HDO-Produkt von Experiment *CA121_17* besitzt ein höheres O/C-Verhältnis als das Edukt *BC02*.

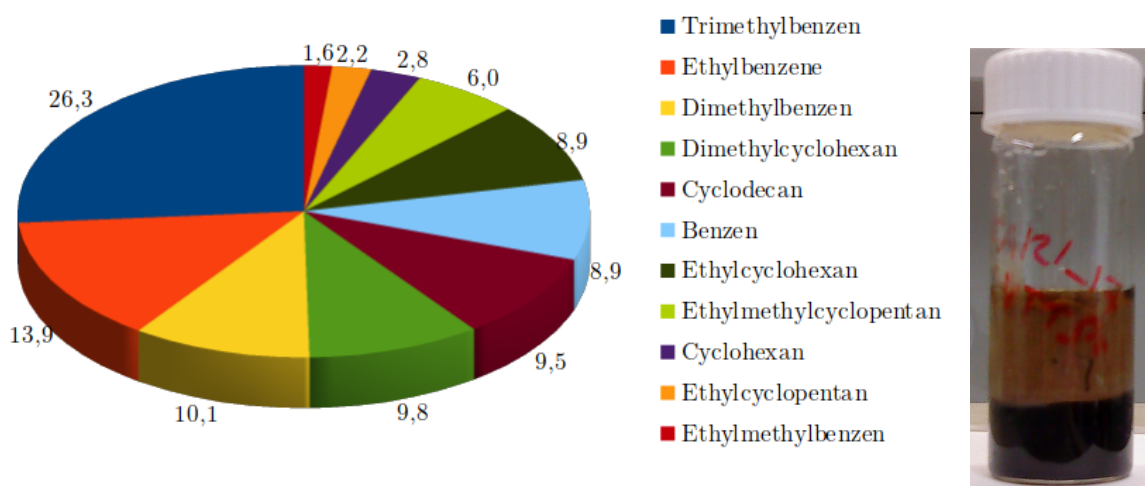


Abbildung 5.36: links: Produktverteilung der HDO von *BC02* mit dem Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5; rechts: HDO-Produktgemisch mit der wässrigen Phase (unten) und der stabilen, schaumartigen Phase (oben); Reaktionsbedingungen: 3 Gew.-% *BC02* in 100 ml Wasser, Katalysator/Edukt-Massenverhältnis = 1:3, 2 h, 250 °C, 50 bar H_2

Um das Arbeiten an der Nachweisgrenze der Methode zu vermeiden, wurden daraufhin HDO-Versuche mit dem *BC02*-Edukt im 250 ml-Autoklaven durchgeführt. Diese Tests belegen ebenfalls eine gewisse Aktivität des Katalysators (siehe Experiment *CA135_2* in Tabelle 5.30). Es konnte jedoch nur eine sehr geringe Ölausbeute mit 22 % erzielt werden. Der ermittelte Deoxygenierungsgrad dieses Versuches mit 12 % liegt im Bereich des Blindversuches ohne Katalysator ($\text{DOD}_{\text{blank}} = 10\%$). Verdeutlicht wird dies durch Abbildung 5.35, die für diesen Versuch eine sehr geringe Veredlung des *BC02*-Materials im Vergleich zum Blindversuch ohne Katalysator zeigt.

Mit der optimierten Aufarbeitungsprozedur für Lignin-stämmiges Ausgangsmaterial (Extraktion der organischen Phase mit DCM und Reaktionsbedingungen wie beschrieben in Abschnitt 4.5.2 auf Seite 36) erfolgten ebenfalls Experimente mit *BC02*. Dadurch wurde ein hoher Deoxygenierungsgrad sowie eine höhere Ölausbeute erzielt (siehe Experiment *CA101_11* in Tabelle 5.30), was jedoch zu keinem erhöhten H/C-Massenverhältnis (Abbildung 5.35) oder Brennwert führt. Eine erkennbare Hydrierung ist somit auszuschließen.

Um einen Einblick in die chemische Zusammensetzung des *BC02*-Materials zu erhalten, wurde die NMR-Technik mit deuteriertem Dimethylsulfoxid (d_6 -DMSO) und Chloroform (CDCl_3) als Lösungsmittel angewandt. Die ^{13}C -NMR-Spektren des Edukts und der HDO-Produkte sind in Abbildung 5.37 dargestellt. Die wahrscheinlich in den phenolischen Verbindungen enthaltenen Radikale des Ausgangsmaterials und anorganische Salze stören die Analytik. Folglich ist das

Ausgangsmaterial NMR-blind (siehe Spektrum (b) und (c) in Abbildung 5.37). Lediglich drei Peaks, als Repräsentanten für Alkylgruppen [197], sind erkennbar. Veränderte Messbedingungen wie beispielsweise längere Messzeiten, höhere Magnetfeldstärken oder tiefere Temperaturen sowie typische Derivatisierungsversuche zur Depolarisierung des ligninhaltigen Materials [205] führten zu keinen verbesserten Spektren des *BC02*-Edukts.

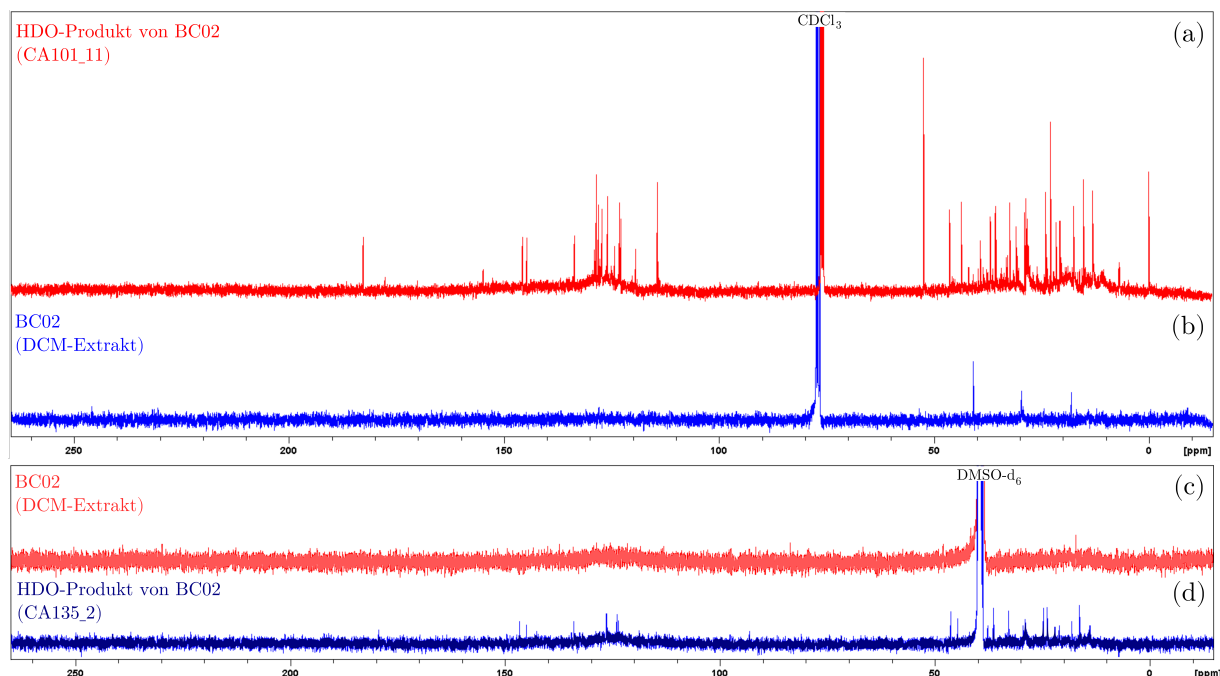


Abbildung 5.37: ^{13}C -NMR-Spektren von (a) und (c) der hydrothermal vorbehandelten Schwarzlauge *BC02* sowie von (b) und (d) dem mittels katalytischer HDO veredelten *BC02* mit 10Ni10Co/H-ZSM-5

Mit der Hydrodeoxygenierung reagieren die Radikale ab und gleichzeitig erfolgt durch die Aufbereitungsprozedur eine Reinigung des Materials von störenden Ionen. Dies führt zu brauchbaren NMR-Spektren der HDO-Produkte mit der Einschränkung eines hohen Signal/Rausch-Verhältnisses (siehe Spektrum (a) und (d) in Abbildung 5.37). Die ^{13}C -NMR-Spektren der HDO-Produkte aus dem Experiment *CA101_11* und *CA135_2* zeigen beispielsweise typische Signale von aromatischen und ungesättigten Kohlenstoffen im Bereich von $\delta = 107 - 160$ ppm [197]. Bis 40 ppm sind viele verschiedene Signale für Alkylgruppen erkennbar. Zusätzlich treten zwei signifikante Peaks im HDO-Produkt des Experiments *CA101_11* (siehe Spektrum (a) in Abbildung 5.37) hervor, die auf Verbindungen mit Sauerstofffunktionalität hinweisen (Carbonsäuren mit $\delta = 185$ ppm und Ether mit $\delta = 55$ ppm) [197]. Dennoch sind keine Rückschlüsse über eine Änderung in der Zusammensetzung des Produkts durch eine katalytische HDO möglich, da aufgrund der oben genannten Störfaktoren keine bzw. nicht alle Peaks im NMR-Spektrum des Edukts sichtbar sind.

Von den durchgeführten HDO-Versuchen konnten nur von zwei Experimenten verlässliche Aussagen zur Effizienz der Deoxygenierung getroffen werden. Ursache ist, dass für die bei dem geringen Umsatz gebildete Menge an Produkten mittels Elementaranalyse höhere Sauerstoffanteile ermittelt wurden, als ursprünglich im Edukt (*BC02*) enthalten waren. Offenbar ist der relative Messfehler der Methode hier schon nicht mehr vernachlässigbar. Wahrscheinlich ist die bereits eingangs erwähnte Inhomogenität der *BC02*-Probe mit einem merklichen Anteil an eingelagertem

Wasser dafür verantwortlich, so dass für die HDO-Experimente mit dieser hydrothermal vorbehandelten Schwarzlauge (*BC02*) die Elementzusammensetzung (insbesondere der Sauerstoffgehalt) nicht ausreichend sicher bestimmbar war.

Eine katalytische Veredelung der 1. Generation der vorbehandelten Schwarzlauge (*BC02*) konnte somit nicht verlässlich nachgewiesen werden. Die HDO-Experimente mit Katalysator zeigen eine gewisse Deoxygenierung, die jedoch nicht reproduziert werden konnte. Zudem waren die Ölausbeuten sehr gering im Vergleich zum Blindversuch. Vor dem Hintergrund der Erkenntnisse zur Empfindlichkeit des Katalysators NiCo/H-ZSM-5 gegen Alkalien (siehe Abschnitt 5.2.3) und wegen des sehr hohen Ascheanteils im HTL-Rohöl *BC02* wird auf eine Katalysatordeaktivierung geschlossen [65, 151].

Bestärkt werden diese Schlussfolgerungen durch die ungünstigen Eigenschaften der HDO-Produkte. Die entstandenen Produkte aus der HDO des *BC02*-Materials waren zu zähflüssig für die Weiterverwendung in einer Raffinerie, was durch die Projektpartner IRCE LYON im anschließenden FCC-Co-Processing demonstriert wurde [209].

HDO von vorbehandelter Schwarzlauge 2. Generation

Mit den gesammelten Erfahrungen zum Handling des *BC02*-Materials wurde von den finnischen Partnern VTT ein verbessertes HTL-Rohöl aus der Schwarzlauge erzeugt. Die beste Produktqualität wurde bei 360 °C mit einer Trockenmasse von 34 Gew.-% Schwarzlauge, 12 Gew.-% NaOH und 59 Gew.-% Glyzerin erhalten. Diese neuere Produktgeneration (*BC04*) der hydrothermal behandelten Schwarzlauge wurde anschließend mit Schwefelsäure gewaschen, um Störfaktoren zu eliminieren. Somit war dieses HTL-Rohöl sauer und enthielt deutlich weniger Verunreinigungen bzw. weniger potenzielle Katalysatorgifte (Natriumgehalt, Aschegehalt). Die bessere Mischbarkeit mit Wasser und Homogenität der Probe wurde durch den Zusatz von Glyzerin während des HTL-Prozesses erzielt [209]. Die Zusammensetzung dieser *BC04*-Probe (Trockenmasse) ist in Tabelle 5.31 gelistet. Zum Vergleich wurden die Angaben zur Zusammensetzung der vorbehandelten Schwarzlauge der VTT-Projektpartner in Tabelle 5.32 gegenübergestellt [209].

Tabelle 5.31: Eigenschaften der hydrothermal vorbehandelten Schwarzlauge (*BC04*)

Bezeichnung	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	O [%] ^{a)}	Aschegehalt [%] ^{b)}	Wassergehalt [%] ^{c)}	Brennwert [MJ/kg] ^{d)}
2. Generation <i>BC04</i>	67,4	6,7	0,2	3,7	14,2	7,9	18,3	30,0

^{a)} Bestimmung des Sauerstoffanteils mittels Differenzmethode der Elementaranalyse

^{b)} Bestimmung des Aschegehaltes laut DIN 51719

^{c)} Bestimmung des Wassergehaltes aus der Feuchtprobe mittels der KARL-FISCHER-Titration

^{d)} Berechnung des Brennwertes nach der Methode von CHANNIWALA und PARIKH [203]

Die HDO-Experimente mit diesem neuen Material (*BC04*) verliefen mit deutlich weniger Schwierigkeiten als zuvor mit *BC02*. Die neuere Probe war leichter handhabbar, zunächst in Bezug auf die homogene Dosierung in den Autoklav, aber auch in der Aufarbeitung (Extraktion und Filtration) nach der Reaktion. Eine höhere Ausbeute an DCM-löslichen organischen Verbindungen konnte erzielt werden, was verlässlichere Aussagen zur katalytischen Leistung zulässt. Zudem entstanden weniger Ausreißerexperimente als bei HDO-Tests mit dem *BC02*-Edukt.

Um einen Einblick in die chemische Zusammensetzung des *BC04*-Materials zu erhalten, wurde erneut die NMR-Technik angewandt. Wie bereits bei der HDO des *BC02*-Materials erwähnt, sind

Tabelle 5.32: Eigenschaften der hydrothermal vorbehandelten Schwarzlauge (*BC04*) von den VTT-Projektpartnern analysiert [209]

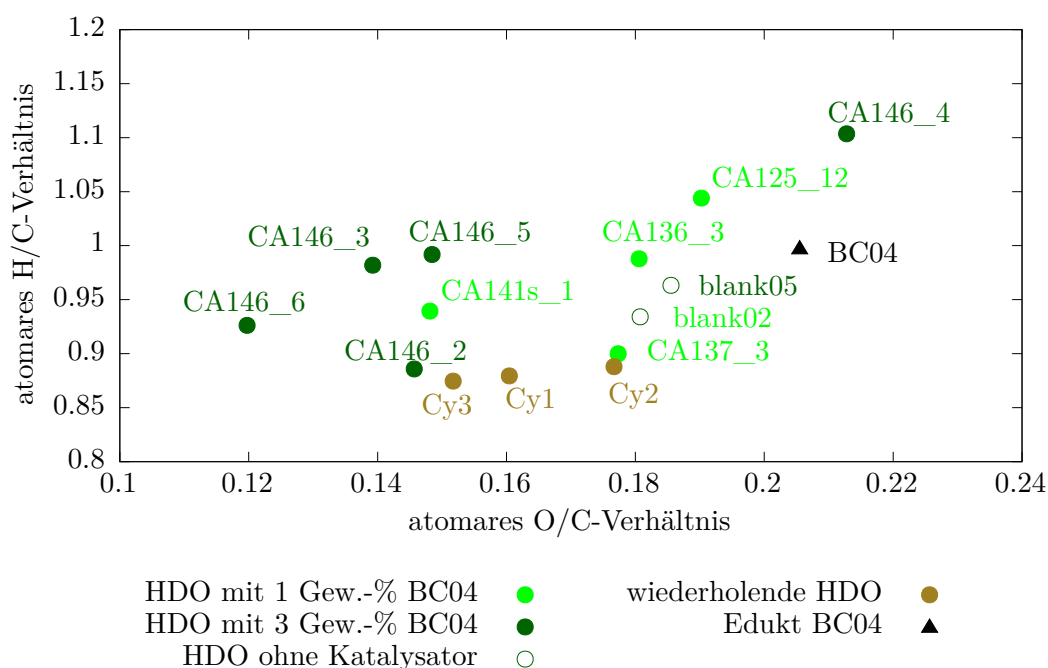
Bezeichnung	C [%]	H [%]	N [%]	MCR [%]	Asche- gehalt [%]	Wasser- gehalt [%]	HHV [MJ/kg]
2. Generation <i>BC04</i>	57,7	7,7	<0,1	32,2	6,9	17,4	26,6

MCR = engl. Micro carbon residue, Koksrückstand;

HHV = engl. higher heating value, Brennwert kalorimetrisch bestimmt

die Proben NMR-blind. Aufgrund der hohen Wasserlöslichkeit von *BC04* bleiben selbst nach der HDO zu viele störende Ionen in der Probe erhalten. Diese führen zu einem zu starken Signalrauschen der HDO-Probe, das kaum eine Unterscheidung von Kohlenstoffsignalen ermöglicht. Veränderte Messbedingungen und Derivatisierungsversuche [205] zur Depolarisierung des ligninhaltigen Materials konnten keine verbesserten Spektren erzeugen.

Die Ergebnisse zur katalytischen HDO des *BC04*-Materials sind in Tabelle 5.33 gelistet. Zur Veranschaulichung der Qualität der erzeugten Öle wurde erneut eine VAN KREVELEN-Darstellung erstellt, die in Abbildung 5.38 zu finden ist. Die HDO-Experimente ergaben jeweils eine Massenbilanz $\geq 95\%$ und eine Kohlenstoffbilanz $\geq 86\%$.

Abbildung 5.38: VAN KREVELEN-Darstellung der HDO-Experimente mit *BC04* und dem Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5

HDO mit 1 Gew.-% *BC04* Zunächst wurden HDO-Experimente mit einer sehr verdünnten Eduktkonzentration (1 Gew.-%) gewählt und dabei verschiedene Katalysatorsysteme getestet. Die Katalysatorcharge *CA136* (10Ni10Co/H-ZSM-5) erzielte eine geringe Deoxygenierung (DOD = 7%), die im Bereich des Blindversuchs ohne Katalysator liegt. Eine Steigerung in der Deoxyge-

Tabelle 5.33: Ergebnisse der HDO der hydrothermal vorbehandelten Schwarzlauge (*BC04*) mit dem Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5

Experiment (Code)	Edukt BC04 [Gew.-%]	Katalysator/- Edukt- Verhältnis	Reakti- onszeit [h]	Ölaus- beute [%]	DOD [%]	Erhöhung des HHV [%]
<i>Blank02</i>	1	-	2	74	6	5
<i>CA136_3</i>	1	1 : 2	2	74	7	5
<i>CA135_12*</i>	1 (Extrakt)	1 : 5	2	89	3	1
<i>CA137_3^{a)}</i>	1	1 : 3	2	76	7	5
(10Ni10Fe/H-ZSM-5)						
<i>CA144_1^{b)}</i>	1	1 : 3	2	88	21	9
(10Ni10Co/meso-ZSM-5)						
<i>Blank05</i>	3	-	2	76	4	4
<i>CA146_2</i>	3,3	1 : 3	2	86	21	8
<i>CA146_3**</i>	2 (Extrakt)	1 : 3	2	89	19	2
<i>CA146_5</i>	3	1 : 3	2	94	16	9
<i>CA146_6</i>	3	1 : 3	4	83	34	12
<i>CA146_1_Cy1</i>	5	1 : 1	2	66	15	6
<i>CA146_1_Cy2</i>	4	1 : 3	2	85	8	4
<i>CA146_1_Cy3</i>	3	1 : 3	2	82	19	7

Reaktionsbedingungen: *BC04*-Edukt in 100 ml dest. Wasser und Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5, 250 °C, 50 bar H₂ bei Raumtemperatur;

HHV = Brennwert, Erhöhung des HHV im Vergleich zum *BC04*-Edukt, Berechnung nach der Methode von CHANNIWALA und PARIKH [203];

^{a)} Katalysator 10Ni10Fe/H-ZSM-5 (*CA137*);

^{b)} Katalysator 10Ni10Co/meso-ZSM-5 (*CA144*) mit höherer Porosität;

* HDO-Experiment im 25 ml-Autoklav durchgeführt und Extrakt aus der Blank-HDO von *BC04*

** Extrakt aus der Kaltextraktion von *BC04* mit Dichlormethan

nierung ist durch die HDO des *BC04*-Extraktes schwer möglich. Dies ist mit dem Experiment *CA135_12* in Tabelle 5.33 veranschaulicht, welches nur eine etwas höhere Ölausbeute mit 89 % liefert als das zuvor genannte Experiment. Zudem liegt die Deoxygenierung im Blindwert-Bereich. Das Extrakt wurde aus der HDO von *BC04*-Material ohne Katalysator (Blanktest) gewonnen. Es enthält keine Störfaktoren wie Asche. Das HDO-Ergebnis vom Experiment *CA135_12* schließt eine Empfindlichkeit des Katalysators gegen Verunreinigungen des *BC04*-Materials aus.

Experiment *CA137_3* in Tabelle 5.33 wurde mit dem eisenhaltigen Katalysator 10Ni10Fe/H-ZSM-5 durchgeführt. Dabei wurde Eisen an Stelle des Zweitmetalls Kobalt auf den Zeolithen imprägniert. Die HDO-Ergebnisse ähneln denen des Katalysators 10Ni10Co/H-ZSM-5 (siehe Experiment *CA136_3*) mit einer Ölausbeute von 75 ± 1 % und einer sehr geringen Deoxygenierung von 7 %. Entsprechende Erkenntnisse wurden bereits bei den HDO-Experimenten mit Phenol in Gegenwart des eisenhaltigen Katalysators (siehe Abschnitt 5.4) gewonnen. Mit Eisen als Alternativkomponente sind unter den getesteten Reaktionsbedingungen keine Leistungssteigerungen in der HDO von *BC04* beobachtbar.

Besonders gute Leistungen in Bezug auf die Deoxygenierung liefert der Katalysator im Experiment *CA144_1* (siehe Tabelle 5.33) mit einem DOD = 21 %. Dieser Katalysator wurde insofern modifiziert, als dass er mesoporöse Bereiche im Zeolithträger enthält. Diese Modifizierung erfolgte durch eine Basenbehandlung des Zeolithen, die im Abschnitt 4.2 auf Seite 29 beschrieben ist. Diese Mesoporen erleichtern die Zugänglichkeit der Poren und somit auch die Transport- und Diffusi-

onsprozesse des Reaktanden in den Katalysatorporen. In Tabelle 5.34 sind die Eigenschaften des Katalysators im Vergleich zum nicht-modifizierten Katalysator (*CA121*) gelistet. Im modifizierten Katalysator wurde eindeutig eine mehr als die Hälfte kleinere Mikroporenfläche analysiert, einhergehend mit einem um 35 % geringeren Siliziumanteil. Die Metallgehalte für Nickel und Kobalt veränderten sich weniger stark mit einem um 13 % geringeren Anteil. Die Reduzierbarkeit (H_2 -TPR) des Katalysators 10Ni10Co/meso-ZSM-5 ist vergleichbar mit der des 10Ni10Co/H-ZSM-5. Dies wird durch die TPR-Profile der Katalysatorvorläufer (im Anhang in Abbildung A.8) verdeutlicht, denn das TPR-Profil des Katalysatorvorläufers 10Ni10Co/meso-ZSM-5 ähnelt dem des 10Ni10Co/H-ZSM-5.

Tabelle 5.34: Vergleich der Eigenschaften der Katalysatoren 10Ni10Co/meso-ZSM-5 (*CA144*) und 10Ni10Co/H-ZSM-5 (*CA121*)

Katalysator (Code)	Elementgehalt [%]				BET [m ² /g]		H ₂ -TPR [mmol/g]	NH ₃ -TPD [mmol/g]
	Ni	Co	Al	Si	sfa	mpa		
10Ni10Co/H-ZSM-5 (<i>CA121</i>)	9,3	9,3	2,6	42,5	275	224	3,8	0,73
10Ni10Co/meso-ZSM-5 (<i>CA144</i>)	8,1	8,1	2,1	27,6	294	93	3,2	0,84

Elementgehalte von Ni, Co und Al mittels ICP sowie von Si mittels AAS bestimmt;

BET_{sfa} = Oberfläche und BET_{mpa} = Mikroporenfläche; TPR = Temperaturprogrammierte

Reduktion von H₂, berechnet auf Grundlage der totalen Reduktion von NiO zu Ni und Co₂O₃ zu Co;

TPD = Temperaturprogrammierte Desorption von NH₃

Untersuchungen zur Azidität des 10Ni10Co/meso-ZSM-5 belegen eine leicht erhöhte Gesamtazidität um 0,1 mmol/g NH₃-TPD im Vergleich zu 10Ni10Co/H-ZSM-5. Mittels FTIR-Spektroskopie von adsorbiertem Pyridin (Spektren im Anhang in Abbildung A.9) konnte ein erhöhter Lewis-azider Anteil von 89 % im Vergleich zu 10Ni10Co/H-ZSM-5 mit einem LAS-Anteil von 78 % ermittelt werden. Die Röntgendiffraktogramme des modifizierten Katalysators und des Trägers (siehe Anhang in Abbildung A.10) zeigen keine Phasenveränderung und keine Abnahme der Kristallinität. Die typischen Reflexe für Nickeloxid und Kobaltoxid sind erkennbar, wobei erneut die Reflexlagen von Co₂O₃, CoNiO₄ oder CoAlO₄ sehr dicht beieinander liegen. Es sind keine Unterschiede im Diffraktogramm zum Referenzkatalysator *CA121* (10Ni10Co/H-ZSM-5) detektierbar. Mit Hilfe der Oberflächenanalytik (TEM-EDX und XPS) wurde zudem eine sehr regelmäßige und Partikelgrößen-unabhängige Legierungsbildung der imprägnierten Metalle Nickel und Kobalt auf dem Zeolithen beobachtet (siehe Abbildung A.11 im Anhang). Wie für den nicht-modifizierten Katalysator *CA121* (10Ni10Co/H-ZSM-5) wurden für *CA144* (10Ni10Co/meso-ZSM-5) Partikel im Bereich von 5 - 100 nm gefunden, wobei hauptsächlich kleinere Partikel bis zu 20 nm vorlagen. Nickel und Kobalt waren zu gleichen Teilen mit jeweils ca. 5 Gew.-% (XP-Spektrum im Anhang in Abbildung A.12) an der Oberfläche verteilt. Im Vergleich zum Referenzkatalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5 mit einer Oberflächenverteilung von jeweils ca. 9 Gew.-% Nickel und Kobalt ist die des modifizierten Katalysators etwas geringer, was für eine verstärkte Dispersion der Metallpartikel in den Poren spricht. Durch die Charakterisierung des modifizierten Katalysators 10Ni10Co/meso-ZSM-5 konnte belegt werden, dass durch die zusätzlichen Mesoporen im Zeolithen (201 m²/g externe Oberfläche) eine Leistungssteigerung in der HDO von *BC04* möglich ist. Zudem wirkt die leicht erhöhte Gesamtazidität mit einem größeren LAS-Anteil förderlich auf die Katalysatorleistung.

Mit diesen Experimenten konnte bisher gezeigt werden, dass der Katalysator in der Lage ist, hydrothermal vorbehandelte Schwarzlaug (BC04) zu deoxygenieren. Dabei ist die Katalysatorleistung in Bezug auf den DOD gering, jedoch durch die Modifizierung des Katalysators (Mesoporen im Zeolithträger) steigerbar. Erhöhungen des Brennwertes von BC04 durch die katalytische HDO-Reaktion sind kaum möglich, weil nur eine geringe Menge an Ausgangsmaterial (1 Gew.-% BC04) umgesetzt werden konnte. Aus diesen Gründen wurden nachfolgend angepasste HDO-Reaktionen durchgeführt.

HDO mit 3 Gew.-% BC04 Weitere HDO-Experimente mit einer etwas höheren Eduktkonzentration von 3 Gew.-% BC04 wurden durchgeführt. Dabei wurde jeweils frisch aus einer einzigen Katalysatorcharge (CA146) der Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5 verwendet, was eine absolut unveränderte Katalysatorbeschaffenheit gewährleisten soll. Anhand der gelisteten HDO-Ergebnisse in Tabelle 5.33 sind geringfügige Unterschiede im Deoxygenierungsgrad erkennbar, die im Bereich um DOD = 20 % liegen. Im Gegensatz dazu ist eine Deoxygenierung des BC04-Materials ohne Katalysator (siehe Experiment *Blank05*) vernachlässigbar gering mit einem DOD = 4 %. Die HDO mit dem Kaltextrakt von BC04 führt zu keiner erkennbaren Verbesserung der katalytischen Leistung, denn der DOD dieses Experiments CA146_3 unterscheidet sich nur unwesentlich von den Resultaten der HDO-Versuche mit unbehandeltem BC04-Material (Vergleich siehe Experiment CA146_2 und CA146_5). Zudem zeigen diese drei Experimente in der VAN KREVELEN-Darstellung in Abbildung 5.38 eine ähnliche Zusammensetzung ihrer HDO-Produkte. Der Katalysator bleibt somit aktiv, trotz möglicher Störfaktoren (Asche) im BC04-Edukt.

Mit dem Experiment CA146_6 in Tabelle 5.33 wurde die Reaktionszeit auf 4 h verdoppelt. Dadurch wurde eine bessere Deoxygenierung (DOD = 34 %) im Vergleich zur HDO mit halber Reaktionszeit (siehe Experiment CA146_5 mit DOD = 16 % oder CA146_2 mit DOD = 21 %) erzielt. Eine Zunahme der Menge an kohlenstoffhaltigen Ablagerungen auf dem Katalysator wurde nicht detektiert. Zudem liegt die Produktzusammensetzung laut Abbildung 5.38 mit deutlich geringerem O/C-Verhältnis außerhalb des Bereichs der anderen Experimente mit geringerer Reaktionszeit von 2 h. Durch eine längere Reaktionszeit der HDO von BC04 kann folglich die katalytische Deoxygenierung gesteigert werden.

Wiederverwendbarkeit des Katalysators Experimente zur Wiederverwendbarkeit des Katalysators 10Ni10Co/H-ZSM-5 wurden im Batch-Modus mit dem BC04-Material durchgeführt. Dazu wurde die typische HDO-Testreaktion (250 °C, 50 bar H₂, 2 h) mit demselben Katalysatormaterial (CA146) mehrfach wiederholt. Der Katalysator wurde für jeden neuen Einsatz von der Reaktionslösung abfiltriert, getrocknet und dann erneut extern reduziert (6 h, 550 °C, 100 ml/min H₂-Strom). Durch die hohen Temperaturen während der Reduktion wurden organische Ablagerungen größtenteils entfernt.¹

Die Ergebnisse zu den wiederholten HDO-Tests sind in Tabelle 5.33 sowie in Abbildung 5.39 veranschaulicht. Der Katalysator bleibt in der Deoxygenierung des BC04-Materials auch nach drei Durchgängen aktiv, wobei der 2. Zyklus einen Ausreißer im Bezug auf den DOD bildet. Der DOD = 8 % im 2. Zyklus liegt im Bereich des Blindwerts mit DOD_{Blank} = 4 %. Ein höherer DOD von 19 % wird mit dem 3. Zyklus erreicht. Daraus ist zu entnehmen, dass der Katalysator im zweiten Zyklus nicht irreversibel deaktiviert wurde. Die Ölausbeute beträgt jeweils etwa 80 %, lediglich

¹Der Katalysator wurde nach dem ersten HDO-Experiment (Zyklus 1) zusätzlich zur Reduktion kalziniert bei 550 °C für 5 h und zeigte eine vergleichbare Oberflächentextur (BET_{sfa} = 279 m²/g und BET_{mpa} = 207 m²/g) wie nach einer alleinigen externen Reduktion (BET_{sfa} = 263 m²/g und BET_{mpa} = 202 m²/g).

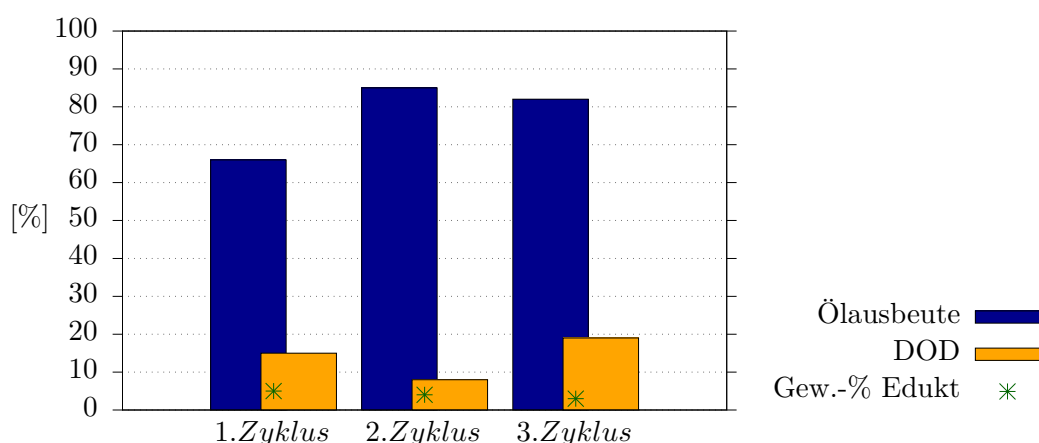


Abbildung 5.39: Wiederholte HDO-Experimente im Batch-Modus mit *BC04* und mit derselben Katalysatorcharge 10Ni10Co/H-ZSM-5 (*CA146*); Reaktionsbedingungen: 3-5 % Edukt in 100 ml dest. Wasser und Katalysator/Edukt-Masseverhältnis = 1:3, 2 h, 250 °C und 50 bar H₂ bei Raumtemperatur

im ersten Durchgang ist sie etwas niedriger, weil eine größere Menge an Ausgangsmaterialien in der HDO eingesetzt wurden.

Mit zunehmendem Durchgang erhöht sich die Ablagerung von kohlenstoffhaltigem Material am Katalysator in Kombination mit dem Verlust von BET-Oberfläche, was in der Tabelle 5.35 gelistet ist. Gleichzeitig wird Silizium und in Spuren Kobalt aus dem Katalysator herausgelöst. Diese Verluste von Silizium und BET-Oberfläche wurden bereits während des hydrothermalen Stabilitätstests des Katalysators (siehe Kapitel 5.3 auf Seite 59) festgestellt und veränderten die Katalysatorstabilität nicht. Ungewöhnlicherweise findet eine Anreicherung von Nickel im gebrauchten Katalysator statt. Dieses stammt nachweislich vom *BC04*-Material (siehe Anhang Tabelle A.5) und könnte die Aktivität des Katalysators positiv beeinflussen, was sich in der erhöhten Deoxygenierung des Katalysators im dritten HDO-Durchgang widerspiegelt.

Tabelle 5.35: Eigenschaften des gebrauchten Katalysators 10Ni10Co/H-ZSM-5 nach wiederholten HDO-Experimenten desselben Katalysatormaterials

Katalysator Code	BET [m ² /g]			Anreicherung [%]			Auslaugung [%]	
	sfa	mpa	extern	C	S	Ni	Co	Si
<i>CA146_1</i>	301	259	42	-	-	-	-	-
<i>CA146_1_Cy1</i>	263	202	61	6	2	1	2	4
<i>CA146_1_Cy2</i>	211	202	9	15	5	4	5	12
<i>CA146_1_Cy3</i>	178	135	43	21	7	10	6	17

BET_{sfa} = Oberfläche, BET_{mpa} = Mikroporenfläche und BET_{extern} = externe Oberfläche;

Anreicherung der Elemente Kohlenstoff (C), Schwefel (S) und Nickel (Ni) im Katalysator;

Auslaugung der Elemente Kobalt (Co) und Silizium (Si) vom Katalysator

Anhand der HDO-Ergebnisse (siehe Tabelle 5.33 und Abbildung 5.38) sind quantitative und reproduzierbare Resultate zur Deoxygenierung von *BC04* mit einem DOD von 18 ± 3 % in Gegenwart des Katalysators 10Ni10Co/H-ZSM-5 verfügbar. Steigerungen des Brennwertes um ~ 9 % HHV werden erzielt, wobei längere Reaktionszeiten zu einer gesteigerten Deoxygenierung führen. Die Blindversuche ohne Katalysator zeigten kaum eine Aktivität in der Deoxygenierung (DOD

$\leq 5\%$) und demonstrierten so erneut, dass eine erfolgreiche Deoxygenierung von *BC04* nur mit Katalysator möglich ist.

5.5.4. Resümee

Hydrodeoxygenierungen von verschiedenen Lignin-stämmigen Ausgangsmaterialien mit dem Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5 wurden durchgeführt, um die Leistungsfähigkeit des Katalysators schrittweise vom flüssigen Bioöl über reine Lignine bis zur vorbehandelten Schwarzlauge zu evaluieren. Zum Vergleich der Ergebnisse wurden die typischen Parameter Ausbeute, DOD und Brennwert verwendet, die in Tabelle 5.36 zusammengefasst sind.

Der Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5 vermag nachweislich [68] Pyrolyseöl zu deoxygenieren, was mit eigenen Resultaten (DOD = 21 %) bestätigt wurde. Der Brennwert wurde dabei um 13 % erhöht. Mittels NMR wurde zudem nachgewiesen, dass der Katalysator die chemische Natur des Bioöls zu vermehrt sauerstofffreien Verbindungen (Aromaten sowie Aliphaten) verändert.

Eine gute Deoxygenierung von verschiedenen Ligninsorten mit einem DOD = 18 % wurde ebenfalls mit dem Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5 beobachtet, wobei mit steigender Verunreinigung des Ausgangsmaterials die Katalysatorleistungsfähigkeit abnimmt. Dementsprechend führte die HDO von ausgefälltem Lignin aus Schwarzlauge zu einer totalen Inaktivität des Katalysators wegen des hohen Asche- und Alkaliengehalts. Mit Ausnahme dieser Einschränkung belegen die HDO-Ergebnisse die Fähigkeit des Katalysators, trotz des hohen Anteils an Mikroporen sterisch anspruchsvolle Moleküle wie Ligninfragmente deoxygenieren zu können. Eine Optimierung der Reaktionsbedingungen würde bessere Ölausbeuten und Deoxygenierungen [207] liefern.

Die Empfindlichkeit des Katalysators gegen Verunreinigungen im Ausgangsmaterial wurde des Weiteren mit der hydrothermal vorbehandelten Schwarzlauge der 1. Generation (*BC02*) festgestellt, die aufgrund des sehr hohen Ascheanteils im HTL-Rohöl den Katalysator deaktivierte. Zugleich ist aufgrund der Natur des *BC02*-Materials dessen Handhabung erschwert und führte in der HDO zu einer sehr kleinen Ölausbeute.

Diese Nachteile des Ausgangsmaterials konnten mit der 2. Generation des HTL-Rohöls (*BC04*) überwunden werden, die zu einer reproduzierbaren Deoxygenierung des Materials (DOD = $18 \pm 3\%$) mit einer hohen Ölausbeute ($Y_{UBO} = \geq 74\%$) führte. Der Brennwert wurde um $\sim 9\%$ HHV erhöht. Dabei führen längere Reaktionszeiten sowie Mesoporen im Zeolithen zu einer gesteigerten Deoxygenierung.

Alle Blindversuche ohne Katalysator zeigten kaum eine Aktivität in der Deoxygenierung (DOD $\leq 10\%$). Diese Befunde belegen, dass die Hydrodeoxygenierungen von Lignin-stämmigem Ausgangsmaterial mit Katalysator bevorzugt ablaufen.

Tabelle 5.36: Ergebnisse der HDO von Lignin-stämmigen Ausgangsmaterialien mit dem Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5

Nr.	Experiment (Code)	Edukt [Gew.-%]	Kat./ Edukt- Verh.	m- Bilanz [%]	C- Bilanz [%]	Y_{UBO} [%]	DOD [%]	HHV [MJ/kg]
Pyrolyseöl								
1	<i>CA146_7</i>	5	1:10	98	95	27	21	28,3
Lignin								
2	<i>Lignin_blank02</i>	1,5	-	98	87	10	3	27,2

Fortsetzung auf der nächsten Seite

5. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 5.36 – Fortsetzung

Nr.	Experiment (Code)	Edukt [Gew.-%]	Kat./ Edukt- Verh.	m- Bilanz [%]	C- Bilanz [%]	Y _{UBO} [%]	DOD [%]	HHV [MJ/kg]
3	CA135_5	1,5	1:3	101	76	13	18	29,5
OSLignin								24,6
4	OSLignin_blank01	1,5	-	98	90	37	4	25,1
5	CA135_10	1,6	1:3	98	97	66	18	28,4
BC02								35,2
6	BC02_blank03	3	-	99	101	40	10	36,5
7	CA135_2*	4	1:4	98	69	10 ^{a)}	12 ^{a)}	37,0
8	CA101_11	3	1:10	98	101	22	37	37,6
BC04								32,8
9	BC04_blank02	1	-	98	86	74	6	34,4
10	BC04_blank05	3	-	99	92	76	4	34,2
11	CA136_3	1	1:2	98	96	74	7	34,5
12	CA144_1 ^{b)} (10Ni10Co/meso-ZSM-5)	1	1:3	98	95	88	21	35,7
13	CA135_12	1 ^{c)}	1:5	95	91	89	12	34,8
14	CA137_3 ^{d)} (10Ni10Fe/H-ZSM-5)	1	1:3	98	93	76	7	34,4
15	CA146_1_Cy1	5	1:1	98	93	66	15	34,9
16	CA146_1_Cy2	4	1:3	98	91	85	8	34,2
17	CA146_1_Cy3	3	1:3	98	99	82	19	35,1
18	CA146_2	3,3	1:3	98	92	86	21	35,4
19	CA146_3	2 ^{c)}	1:3	99	102	89	19	36,3
20	CA146_5	3	1:3	98	100	94	16	35,8
21	CA146_6**	3	1:3	98	94	83	34	36,7

Reaktionsbedingungen (250 ml-Autoklav): 1–5 % Edukt in 100 ml dest. Wasser und 10Ni10Co/H-ZSM-5

Katalysator, 2 h (bzw. * 1 h oder ** 4 h), 250 °C, 50 bar H₂ bei Raumtemperatur;

Kat. = Katalysator; Verh. = Verhältnis; Y_{UBO} = Ölausbeute; DOD = Deoxygenierungsgrad;

HHV = Brennwert, Berechnung nach der Methode von CHANNIWALA und PARIKH [203];

^{a)} Bestimmung der Ölausbeute und des DOD aus der mit Toluol extrahierten organischen Phase;

^{b)} Katalysator 10Ni10Co/meso-ZSM-5 mit höherer Porosität;

^{c)} mit Extrakt des Eduktes BC04 als Ausgangsmaterial für die HDO;

^{d)} Experiment CA137_3 mit dem eisenhaltigen Katalysator 10Ni10Fe/H-ZSM-5

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die Entwicklung von Katalysatoren für die Hydrodeoxygenierung von Lignin-stämmigen Ausgangsmaterialien ist bis heute eine große Herausforderung für die Wissenschaft und Technik. Verschiedene Katalysatorsysteme, wie beispielsweise geträgerte Edelmetall-Katalysatoren mit Pt, Pd, Ru, Rh oder edelmetallfreie Katalysatoren mit Ni, Cu, Co, Fe sowie typische HDS-Katalysatoren ($\text{CoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) wurden dafür getestet. Dabei zeigen bimetallische Katalysatoren oft andere Aktivität und Selektivität im Vergleich zu den zugehörigen monometallischen Katalysatoren. In dieser Arbeit wurde ein bimetallischer Nickel-Katalysator für die HDO von vorbehandelter Schwarzlauge untersucht.

6.1. Katalysatorscreening

Mit Hilfe eines Katalysatorschnelltests unter standardisierten Reaktionsbedingungen in einem 250 ml-Autoklav (5 Gew.-% Phenol in 100 ml dest. Wasser und 0,25 g Katalysator, 1 h, 250 °C, 50 bar H_2 und 650 rpm) wurde als bester Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5 mit 10 Gew.-% Nickel und 10 Gew.-% Kobalt auf dem sauren Zeolithträger H-ZSM-5 identifiziert. Katalysatoren mit anderen Trägermaterialien erreichten nicht die hervorragenden Eigenschaften des H-ZSM-5 in Bezug auf Ausbeute und Selektivität zu deoxygenierten Produkten. Deshalb wurden Modifizierungen am ZSM-5 durchgeführt, um dessen Eigenschaften wie die Azidität zu verändern. Zudem wurden mesoporöse Bereiche in die Zeolithstruktur eingebaut. Dabei war sowohl die konventionelle Basenbehandlung des Zeolithen als auch eine längere hydrothermale Behandlung des imprägnierten Zeolithen erfolgreich.

Der Einbau von mesoporösen Bereichen in die Zeolithstruktur führte zu einer erhöhten Reaktivität des Katalysators in der HDO-Applikation, wahrscheinlich weil Stofftransportlimitierungen des mikroporösen ZSM-5 reduziert werden konnten.

6.2. Erkenntnisse zur Stabilität und Wiederverwendbarkeit des Katalysators

Die hydrothermale Behandlung des Katalysators 10Ni10Co/H-ZSM-5 im 250 ml-Autoklav (in 100 ml Wasser, 24 h - 3 Tage, 250 °C, 50 bar N_2 und 650 rpm) führte zu einer Veränderung der Katalysatorzusammensetzung und -struktur. Im Detail bedeutet dies, dass sowohl Silizium in hohem Ausmaß und die Metalle (Ni, Co, Al) geringfügig aus dem Katalysator gelöst wurden als auch die BET-Oberfläche und die Mikroporenfläche sowie die absolute Azidität abnahmen. Als erkennbare Folge daraus wurden Mesoporen generiert und kobaltreiche Schichtsilikate gebildet.

Das Ausmaß der strukturellen Veränderung des Katalysators ist von der Dauer der hydrothermalen Stressung und von der eingesetzten Katalysatormenge abhängig. Je geringer die Katalysatorbeladung im Autoklav ist und je länger die Stressung andauert, um so deutlicher bildeten sich die genannten Erscheinung aus. Dennoch blieb der hydrothermal behandelte Katalysator in der Phenol-HDO aktiv.

In Recyclingversuchen, in denen der gestresste Katalysator insgesamt fünfmal in der Phenol-HDO unter Standardbedingungen verwendet wurde, zeigte dieser durchgehend katalytische Akti-

vität. Durch die Stressung des Katalysators war eine anfängliche Leistungssteigerung im Vergleich zum nicht gestressten Katalysator erkennbar. Im 5. Durchgang nahm die Katalysatorleistung jedoch ab. Im Vergleich dazu blieb der frische Katalysator (ohne hydrothermale Vorbehandlung) länger aktiv in der Deoxygenierung von Phenol.

Wichtige Erkenntnisse zu Stabilität und Wiederverwendbarkeit des Katalysators konnten folglich erlangt werden.

6.3. Einflussfaktoren auf das Katalysatorleistungsvermögen

Begleituntersuchungen zur Katalysatorvergiftung deckten mögliche Schwächen des Katalysatorsystems 10Ni10Co/H-ZSM-5 auf. Im Ausgangsmaterial enthaltene Natrium- und Schwefelionen haben die Leistungsfähigkeit des Katalysators beeinträchtigt. Natrium mindert die erforderliche Azidität des Trägers und Schwefel blockiert die hydrierenden Eigenschaften des Nickels im Katalysator. Die Aktivität des Katalysators ist pH-abhängig. In der Phenol-HDO arbeitet der Katalysator am effektivsten in einer leicht sauren Lösung mit einem $\text{pH} = 4$. Zudem führt eine *in situ*-Reduktion des Katalysators vor der Hydrodeoxygenierung von Phenol zu einer vollständigen Deoxygenierung. Katalysatorvergiftungen durch Koks sind auszuschließen, da nur sehr wenig Koks in der HDO von Modellverbindungen unter Standardbedingungen gebildet wurde. Längere Reaktionszeiten, höhere Reaktionstemperaturen und höhere Eduktkonzentrationen verursachen nur eine leicht erhöhte Koksbildung.

In Zukunft muss folglich bei der Wahl des Ausgangsmaterials für HDO-Reaktionen die Empfindlichkeit des Katalysators 10Ni10Co/H-ZSM-5 gegen Verunreinigungen mit Schwefel und Alkalien berücksichtigt werden.

6.4. Untersuchungen zu eisenhaltigen Katalysatoren

Die aus ökonomischer Sicht angestrebte Alternative zum Zweitmetall Kobalt wurde durch die Einführung von Eisen in das bestehende Katalysatorsystem implementiert. Dabei wurde einerseits Kobalt gegen Eisen ersetzt und andererseits Eisen im Zeolith als FeH-ZSM-5 gebunden. Ausführliche Charakterisierungen und Aktivitätstests mittels standardisierter Phenol-HDO erfolgten. Demnach sind im Katalysator 10Ni10Fe/H-ZSM-5 die Metalle heterogen verteilt mit einer weiten Partikelgrößenvariation. Eine enge Wechselwirkung zwischen Eisen und Nickel wurde detektiert, die zum Teil zu einer Legierungsbildung führte. In der Deoxygenierung von Phenol ist dieser Katalysator ebenso aktiv wie der Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5 mit einem $\text{DOD} = 42\%$, jedoch mit einem um $1/3$ geringeren Phenolumsatz. Mit steigendem Eisenanteil nimmt jedoch die Katalysatorleistung bezüglich des Phenolumsatzes ab.

Die eisenhaltigen Zeolithe und die daraus erzeugten Katalysatoren zeigen in ihren Eigenschaften keine eindeutigen Veränderungen im Vergleich zu den eisenfreien Systemen. Diese Katalysatoren sind ebenfalls katalytisch aktiv in der standardisierten Phenol-HDO, doch im Vergleich zu den eisenfreien Katalysatoren ist der Phenolumsatz geringfügig niedriger.

Ein synergetischer Effekt des Eisens mit Nickel im Katalysator 10Ni10Fe/H-ZSM-5 – wie für Ni-Co beobachtet – ist demzufolge auszuschließen. Auch der Einbau des Eisens in die Zeolithstruktur führte zu keiner erkennbaren Leistungssteigerung des Katalysators in der Phenol-HDO.

6.5. Leistungsfähigkeit des Katalysators in der HDO von Lignin-stämmigen Ausgangsmaterialien

Die Evaluierung des Katalysators 10Ni10Co/H-ZSM-5 in der HDO von Lignin-stämmigen Ausgangsmaterialien wurde schrittweise mit steigender Komplexität des Ausgangsmaterials durchgeführt. Deswegen wurden zunächst komplexere Modellverbindungen mit unterschiedlichen Sauerstofffunktionalitäten eingesetzt und anschließend verschiedene ligninreiche Ausgangsmaterialien, die sich hinsichtlich der Zusammensetzung und Reinheit unterscheiden.

Mit der HDO der drei Modellverbindungen Phenol, Guajacol und 2-(2-Methoxyphenoxy)-1-phenylethanon wurde demonstriert, dass der Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5 effektiv diese zu deoxygenieren vermag. Der Katalysator ist in der Lage, verschiedene Sauerstofffunktionalitäten aromatischer Verbindungen (Ar–OH und Ar–O–R) zu eliminieren. Dabei nahm die Leistungsfähigkeit des Katalysators mit zunehmender Funktionalität der Modellverbindung unter gleichbleibenden Reaktionsbedingungen leicht ab.

Der Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5 ist neben den Modellverbindungen ebenfalls in der Lage, Lignin-stämmiges Ausgangsmaterial zu deoxygenieren. Alle Blindversuche ohne Katalysator zeigten kaum eine Aktivität in der Deoxygenierung. Hydrodeoxygenierungen von Lignin-stämmigen Ausgangsmaterialien sind somit ausschließlich mithilfe eines Katalysators möglich. Pyrolyseöl wurde nachweislich katalytisch deoxygeniert, indem die chemische Natur des Öls zu vermehrt sauerstofffreien aromatischen und aliphatischen Verbindungen verändert wurde. Die Ergebnisse zur HDO von Lignin belegen die Fähigkeit des Katalysators trotz des hohen Anteils an Mikroporen sterisch anspruchsvolle Ligninfragmente zu deoxygenieren. Hierbei wurde ebenfalls eine Empfindlichkeit des Katalysators gegen Verunreinigungen (hoher Schwefel-, Natrium- und Aschegehalt) im Ausgangsmaterial festgestellt. Somit führte die HDO des HTL-Rohöls der 1. Generation (hydrothermal vorbehandelte Schwarzlauge *BC02*) zu einer Deaktivierung des Katalysators bzw. zu einer ungenügenden Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Zugleich war aufgrund der Natur des *BC02*-Materials dessen Handhabung erschwert und führte in der HDO zu einer sehr kleinen Ölausbeute von maximal 22 %. Diese Nachteile des Ausgangsmaterials konnten mit der 2. Generation des HTL-Rohöls (*BC04*) überwunden werden, indem eine entsprechende Optimierung der vorgeschalteten hydrothermalen Behandlung beispielsweise durch Zusatz von Glycerin erfolgte. Dies spiegelte sich in einer qualitativen und reproduzierbaren Deoxygenierung (DOD = 21 %) des Materials mit einer hohen Ölausbeute von mehr als 82 % wider. Dabei führten längere Reaktionszeiten der HDO sowie Mesoporen im Katalysator zu einer um 14 % gesteigerten Deoxygenierung.

Mit Hilfe des Katalysators 10Ni10Co/H-ZSM-5 ist tatsächlich die Deoxygenierung verschiedener Lignin-stämmiger Ausgangsmaterialien möglich. Für eine effiziente Deoxygenierung wurden jedoch einige Einschränkungen durch bestimmte Prozessparameter beim Einsatz des Katalysators identifiziert, welche durch das Arbeiten in einer leicht sauren Umgebung ohne inhibierende Fremdionen wie Natrium-, Schwefel- oder Hydroxidionen umgangen werden können.

Ausblick

Die Ergebnisse dieser vorliegenden Arbeit konnten die Leistungsfähigkeit des im LIKAT entwickelten Katalysators 10Ni10Co/H-ZSM-5 in der HDO von Lignin-stämmigen Ausgangsmaterialien aufzeigen. Im Fokus zukünftiger Forschungsarbeiten sollten weitere Untersuchungen des Katalysators in der HDO von verschiedenen vorbehandelten Schwarzlaugen stehen. Ferner sind Studien dazu mit kontinuierlicher Reaktionsführung unbedingt notwendig, die einen besseren Einblick in die-

sen Prozess ermöglichen. Aufgrund des generellen Problems der Pumpfähigkeit von Biomasse und wegen der fehlenden Ausstattung (z. B. einer zweckmäßigen Pumpe) wurden in Rahmen dieser Arbeit keine kontinuierlichen Tests durchgeführt. Entwicklungen geeigneter Analysentechniken zur schnelleren Qualifizierung und Quantifizierung der eingesetzten und umgesetzten Stoffgemische (HTL-Öle, HDO-Produkt) würden die Forschung zur HDO von Lignin-stämmigen Ausgangsmaterialien unterstützen.

Darüber hinaus wurde in dieser Arbeit der Einfluss der Katalysatorsynthese auf die Katalysatoreigenschaften nicht systematisch überprüft. Zukünftige Untersuchungen sollten daher den Fokus auf die verschiedenen Synthesetechniken zur Herstellung des Katalysators 10Ni10Co/H-ZSM-5 (z. B. die Sol-Gel-Methode) legen und die Eignung in der HDO-Anwendung ermitteln. Detaillierte Kenntnisse zu den Auswirkungen der Präparationsbedingungen der Imprägnierungsmethode (Kalzinationstemperatur und -zeit, Reduktionstemperatur und -zeit, Heizrate, etc.) könnten ebenfalls die Leistungsfähigkeit und Stabilität des Katalysators 10Ni10Co/H-ZSM-5 steigern. Zur Klärung dieser Frage müssten umfangreiche Studien folgen, in denen die hergestellten Katalysatoren ausführlich charakterisiert und in der Hydrodeoxygenierung auf ihre Eignung überprüft werden.

Untersuchungen zu eisenhaltigen Nickel-Katalysatoren als ökonomische Alternative zum Zweitmetall Kobalt belegten leider keine Verbesserung der Katalysatorleistung in der HDO-Anwendung. Dennoch konnte in dieser Arbeit nicht im Detail die Frage geklärt werden, welchen Einfluss das Eisen im Katalysator ausübt. Zur genauen Klärung dieses Sachverhalts müssten weiterführende reaktionskinetische Untersuchungen erfolgen, anhand derer vorliegende Substrat-Katalysator-Wechselwirkungen verstanden werden können. Die daraus gesammelten Erkenntnisse könnten in einer gezielten Fortentwicklung von eisenhaltigen Katalysatoren eingesetzt werden.

Die Katalysatoroptimierung bleibt somit ein aktuelles und zukunftssträchtiges Forschungsgebiet mit dem Anliegen, robuste und preiswerte Katalysatoren weiterzuentwickeln.

7. Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
ABF	Signal für eine Hellfeldaufnahme im TEM (engl. annular bright field)
at%	Gehaltangabe in Atomprozent
A.C.S.	Reinheitsgrad „zur Analyse“ nach der Spezifikation der <i>American Chemical Society</i>
Batch-Modus	diskontinuierlich geführter Rührkessel (Satzreaktor)
BDE	Bindungsdissoziationsenergie
BET	Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett und Edward Teller
BAS	Brønsted-saure Zentren (engl. Brønsted acid sites)
CDCl ₃	deutერიertes Chloroform
BtL-Kraftstoff	synthetischer Biokraftstoff (engl. Biomass-to-Liquid)
CLC-Prozess	kontinuierliche Verbrennungsanlage mit zirkulierendem Kreislauf der Reaktionsprodukte (engl. chemical looping combustion)
CHNS	Elementaranalyse von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel
CNRS-IRCE	Le Centre national de la recherche scientifique - Institut de recherche de catalyse et l'environnement, Lyon
DCM	Dichlormethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMSO-d ₆	deutერიertes Dimethylsulfoxid
DOD	Deoxygenierungsgrad (engl. Degree of Deoxygenation)
dest. Wasser	destilliertes Wasser
EDX	Energiedispersive Röntgenanalytik (engl. energy dispersive X-ray spectroscopy)
FCC	engl. Fluid Catalytic Cracking, fluidized-bed catalytic cracking
FTIR	Fourier-transformierte Infrarot-Spektroskopie
GC	Gaschromatograph bzw. Gaschromatographie
Gl.	Reaktionsgleichung
HAADF	Signal für eine Dunkelfeldaufnahme im TEM (engl. high-angle annular dark field)
HBEA	Klasse eines bestimmten Zeolithen mit einem dreidimensionalen Kanalsystem
HTL	Hydrothermale Verflüssigung (engl. hydrothermal liquefaction)
H-ZSM-5	Klasse eines bestimmten Zeolithen mit einem dreidimensionalen Kanalsystem
ICA	International Zeolite Association
ICDD	Internationales Zentrum für Beugungsdaten (engl. International Centre for Diffraction Data)
ICP-OES	Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. inductively coupled plasma)
IUPAC	Internationale Vereinigung für Reine und Angewandte Chemie
IWI	Imprägnierungsmethode (engl. incipient wetness impregnation)
LAS	Lewis-saure Zentren
Kat.	Katalysator
LIKAT	Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock
kom.	kommerziell
Konz.	Konzentration
MFI	Gerüsttyp von Zeolithen
MCM	Klasse eines bestimmten Zeolithen mit eindimensionalem System von Kanälen
NDIR	Nichtdispersiver Infrarotsensor
NMR	Kernresonanzspektroskopie (engl. Nuclear Magnetic Resonance-Spectroscopy)

p	Druck
Ref.	Referenz
s	stressed = hydrothermal gestresster Katalysator
SBA-15	mesoporöses Siliziumdioxid
S _{an}	Selektivität für Cyclohexan
S _{ol}	Selektivität für Cyclohexanol
T	Temperatur
t	Zeit
TI	Thünen-Institut, Hamburg
TEA	Evaluierung einer neuen Technologie unter Verwendung von wirtschaftlichen Berechnungsmodellen (engl. techno-economic analysis)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TOC	gesamter organisch-gebundener Kohlenstoffgehalt (engl. Total Organic Carbon)
(TPA)Br	Tetrapropylammoniumbromid
TPD	temperaturprogrammierte Desorption
TPO	temperaturprogrammierte Oxidation
TPR	temperaturprogrammierte Reduktion
TPX	temperaturprogrammierte Reaktionen
Gew.-%	Gehaltangabe in Massenprozent
UBO	veredeltes Bioöl (engl. upraded bio oil)
VGO	Vakuumgasöl
VTT	Technical Research Centre of Finland, Helsinki
X	Umsatz
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. X-ray photoelectron spectroscopy)
XRD	Röntgenbeugung (engl. X-ray diffraction)
Y _{UBO}	Ölausbeute (Ausbeute des veredelten Bioöls)

8. Literaturverzeichnis

- [1] M. Stöcker, *Angewandte Chemie* **2008**, *120*, 9340–9351.
- [2] M. Fatih Demirbas, *Applied Energy* **2009**, *86*, Supplement 1, S151–S161.
- [3] BMWi, Erneuerbare Energien in Zahlen - Nationale und internationale Entwicklung im Jahr 2016, Techn. Ber., Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi), Berlin, **2017**.
- [4] A. M. Robinson, J. E. Hensley, J. W. Medlin, *ACS Catalysis* **2016**, *6*, 5026–5043.
- [5] A. J. Ragauskas, G. T. Beckham, M. J. Biddy, R. Chandra, F. Chen, M. F. Davis, B. H. Davison, R. A. Dixon, P. Gilna, M. Keller, P. Langan, A. K. Naskar, J. N. Saddler, T. J. Tschaplinski, G. A. Tuskan, C. E. Wyman, *Science* **2014**, *344*.
- [6] M. Kaltschmitt, H. Hartmann, H. Hofbauer, *Energie aus Biomasse - Grundlagen, Techniken und Verfahren*, 3. Aufl., Springer Science & Business Media, Berlin Heidelberg, **2009**, S. 1–76.
- [7] M. Hamaguchi, M. Cardoso, E. Vakkilainen, *Energies* **2012**, *5*, 2288–2309.
- [8] F. Asina, I. Brzonova, E. Kozliak, A. Kubátová, Y. Ji, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *77*, 1179–1205.
- [9] K. Servaes, A. Varhimo, M. Dubreuil, M. Bulut, P. Vandezande, M. Siika-aho, J. Sirviö, K. Kruus, W. Porto-Carrero, B. Bongers, *Industrial Crops and Products* **2017**, *106*, 86–96.
- [10] Z. Tian, L. Zong, R. Niu, X. Wang, Y. Li, S. Ai, *Journal of Applied Polymer Science* **2015**, *132*, 42057.
- [11] M. A. Lara, A. J. Rodríguez-Malaver, O. J. Rojas, O. Holmquist, A. M. González, J. Bullón, N. Nancy Peñaloza, E. Araujo, *International Biodeterioration & Biodegradation* **2003**, *52*, 167–173.
- [12] D. Kaur, N. K. Bhardwaj, R. K. Lohchab, *Waste Management* **2017**, *60*, 127–139.
- [13] T. Aro, P. Fatehi, *Separation and Purification Technology* **2017**, *175*, 469–480.
- [14] M. Mansour, G. Voelker, K. Dural-Swamy, **1995**.
- [15] P. Bajpai, *Pulp and Paper Industry: Chemical Recovery*, Elsevier Science, **2016**.
- [16] R. Gatermann, Bei der Papierproduktion fallen energiereicher Kraftstoff oder Strom an, <https://www.ingenieur.de/technik/fachbereiche/energie/bei-papierproduktion-fallen-energiereicher-kraftstoff-strom-an>, **2005**.
- [17] T. Ters, K. Fackler, K. Messner, O. Ertl, Process For Obtaining Low Molecular Weight Lignin (LML). Patent WO/2013/079431, **2013**.
- [18] L. Kouisni, A. Gagné, K. Maki, P. Holt-Hindle, M. Paleologou, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2016**, *4*, 5152–5159.
- [19] D. C. Elliott, A. Oasmaa, *Energy & Fuels* **1991**, *5*, 102–109.
- [20] R. Alén, P. McKeough, A. Oasmaa, A. Johansson, *Journal of Wood Chemistry and Technology* **1989**, *9*, 265–276.

- [21] P. McKeough, R. Alén, A. Oasmaa, A. Johansson, *Holzforschung - International Journal of the Biology Chemistry Physics and Technology of Wood*. **1990**, 44, 445.
- [22] R. Alén, *Holzforschung - International Journal of the Biology Chemistry Physics and Technology of Wood*. **1991**, 45, 127.
- [23] D. C. Elliott, P. Biller, A. B. Ross, A. J. Schmidt, S. B. Jones, *Bioresource Technology* **2015**, 178, 147–156.
- [24] D. Meier, B. van de Beld, A. V. Bridgwater, D. C. Elliott, A. Oasmaa, F. Preto, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2013**, 20, 619–641.
- [25] D. C. Elliott, *Current Opinion in Chemical Engineering* **2015**, 9, 59–65.
- [26] A. Gollakota, N. Kishore, S. Gu, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, 81, 1378–1392.
- [27] E. Furimsky, *Catalysis Today* **2013**, 217, 13–56.
- [28] M. Saidi, F. Samimi, D. Karimipourfard, T. Nimmanwudipong, B. C. Gates, M. R. Rahimpour, *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 103–129.
- [29] S. De, B. Saha, R. Luque, *Bioresource Technology* **2015**, 178, 108–118.
- [30] Q. Bu, H. Lei, A. H. Zacher, L. Wang, S. Ren, J. Liang, Y. Wei, Y. Liu, J. Tang, Q. Zhang, R. Ruan, *Bioresource Technology* **2012**, 124, 470–477.
- [31] T. Dickerson, J. Soria, *Energies* **2013**, 6, 514–538.
- [32] E. Furimsky, *Applied Catalysis A: General* **2000**, 199, 147–190.
- [33] Y. Schuurman, G. Fogassy, C. Mirodatos in *The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals*, (Hrsg.: K. S. Triantafyllidis, A. A. Lappas, M. Stöcker), Elsevier, Amsterdam, **2013**, S. 321–349.
- [34] I. Graça, F. R. Ribeiro, H. Cerqueira, Y. Lam, M. de Almeida, *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, 90, 556–563.
- [35] A. Corma, L. Sauvanaud, *Catalysis Today* **2013**, 218, 107–114.
- [36] S. Arbogast, D. Bellman, J. Paynter, J. Wykowski, *Fuel Processing Technology* **2013**, 106, 518–525.
- [37] Y. Solantausta, Liquid fuels from lignin by hydrothermal liquefaction and deoxygenation (LIGNOHTL), <http://www.woodwisdom.net/wp-content/uploads/2014/08/LIGNOHTL-Yrjö-Solantausta.pdf>, **2014**.
- [38] P. Mohanty, K. K. Pant, S. N. Naik, J. Parikh, A. Hornung, J. Sahu, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, 38, 131–153.
- [39] Q. Fei, M. T. Guarnieri, L. Tao, L. M. Laurens, N. Dowe, P. T. Pienkos, *Biotechnology Advances* **2014**, 32, 596–614.
- [40] C. Li, J. E. Aston, J. A. Lacey, V. S. Thompson, D. N. Thompson, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, 65, 525–536.
- [41] S. A. Jambo, R. Abdulla, S. H. M. Azhar, H. Marbawi, J. A. Gansau, P. Ravindra, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, 65, 756–769.
- [42] F. L. Chan, A. Tanksale, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, 38, 428–438.
- [43] K. Jacobson, K. C. Maheria, A. K. Dalai, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2013**, 23, 91–106.

-
- [44] C. Hognon, F. Delrue, J. Texier, M. Grateau, S. Thiery, H. Miller, A. Roubaud, *Biomass and Bioenergy* **2015**, *73*, 23–31.
- [45] A. Demirbas, *Applied Energy* **2011**, *88*, 17–28.
- [46] S. Dutta, K. C.-W. Wu, B. Saha, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 3785–3799.
- [47] V. Popa, *Pulp production and processing: from papermaking to high-tech products*. Smithers Rapra, Shropshire, UK, **2013**, S. 520.
- [48] Q. Song, F. Wang, J. Cai, Y. Wang, J. Zhang, W. Yu, J. Xu, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 994–1007.
- [49] M. Scott, P. J. Deuss, J. G. de Vries, M. H. G. Prechtel, K. Barta, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 1882–1891.
- [50] A. Sequeiros, J. Labidi, *Industrial Crops and Products* **2017**, *97*, 469–476.
- [51] P. J. Deuss, K. Barta, *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, *306*, 510–532.
- [52] V. M. Roberts, V. Stein, T. Reiner, A. Lemonidou, X. Li, J. A. Lercher, *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17*, 5939–5948.
- [53] S. K. Singh, J. D. Ekhe, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 2117–2124.
- [54] R. Alén in *Industrial Biorefineries & White Biotechnology*, (Hrsg.: A. Pandey, R. Höfer, M. Taherzadeh, K. M. Nampoothiri, C. Larroche), Elsevier, Amsterdam, **2015**, S. 91–126.
- [55] H. Lange, S. Decina, C. Crestini, *European Polymer Journal* **2013**, *49*, 1151–1173.
- [56] M. Alekhina, O. Ershova, A. Ebert, S. Heikkinen, H. Sixta, *Industrial Crops and Products* **2015**, *66*, 220–228.
- [57] M. Haddad, L. Bazinet, O. Savadogo, J. Paris, *Process Safety and Environmental Protection* **2017**, *106*, 68–75.
- [58] Z. Hu, X. Du, J. Liu, H.-m. Chang, H. Jameel, *Journal of Wood Chemistry and Technology* **2016**, *36*, 432–446.
- [59] S. Karagöz, T. Bhaskar, A. Muto, Y. Sakata, T. Oshiki, T. Kishimoto, *Chemical Engineering Journal* **2005**, *108*, 127–137.
- [60] S. Karagöz, T. Bhaskar, A. Muto, Y. Sakata, *Bioresource Technology* **2006**, *97*, 90–98.
- [61] A. Martin, D. Meier, Verbundvorhaben BioKW: Gemeinsame katalytische Umsetzung von Biocrude und Biomasse zu flüssigen Kohlenwasserstoffen in heißem Hochdruckwasser, https://www.energetische-biomassenutzung.de/fileadmin/Steckbriefe/dokumente/03KB062_Schlussbericht_BioKW.pdf, Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, **2014**.
- [62] R. H. Venderbosch, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 1306–1316.
- [63] Y. Hong, A. Hensley, J.-S. McEwen, Y. Wang, *Catalysis Letters* **2016**, *146*, 1621–1633.
- [64] P. Mortensen, J.-D. Grunwaldt, P. Jensen, K. Knudsen, A. Jensen, *Applied Catalysis A: General* **2011**, *407*, 1–19.
- [65] F. Cheng, C. E. Brewer, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *72*, 673–722.
- [66] T. M. Huynh, U. Armbruster, A. Martin in *Chemicals and Fuels from Bio-Based Building Blocks*, (Hrsg.: F. Cavani, S. Albonetti, F. Basile, A. Gandin), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2016**, S. 403–430.

- [67] W. Reschetilowski, *Einführung in die Heterogene Katalyse*, 1. Aufl., **2015**.
- [68] T. M. Huynh, Diss., Universität Rostock, **2015**.
- [69] L. Fan, Y. Zhang, S. Liu, N. Zhou, P. Chen, Y. Cheng, M. Addy, Q. Lu, M. M. Omar, Y. Liu, Y. Wang, L. Dai, E. Anderson, P. Peng, H. Lei, R. Ruan, *Bioresource Technology* **2017**, *241*, 1118–1126.
- [70] H. Topsøe, B. S. Clausen, R. Candia, C. Wivel, S. Mørup, *Journal of Catalysis* **1981**, *68*, 433–452.
- [71] C. Wivel, R. Candia, B. S. Clausen, S. Mørup, H. Topsøe, *Journal of Catalysis* **1981**, *68*, 453–463.
- [72] M. Patel, A. Kumar, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, *58*, 1293–1307.
- [73] A. R. Gollakota, M. Reddy, M. D. Subramanyam, N. Kishore, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, *58*, 1543–1568.
- [74] E. Furimsky, F. E. Massoth, *Catalysis Today* **1999**, *52*, 381–495.
- [75] A. Gutierrez, R. Kaila, M. Honkela, R. Slioor, A. Krause, *Catalysis Today* **2009**, *147*, 239–246.
- [76] C. Guo, K. Tirumala Venkateswara Rao, E. Reyhanitash, Z. Yuan, S. Rohani, C. Xu, S. He, *AIChE Journal* **2016**, *62*, 3664–3672.
- [77] S. T. Oyama, T. Gott, H. Zhao, Y.-K. Lee, *Catalysis Today* **2009**, *143*, 94–107.
- [78] R. Venderbosch, A. Ardiyanti, J. Wildschut, A. Oasmaa, H. Heeres, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **2010**, *85*, 674–686.
- [79] A. Ardiyanti, A. Gutierrez, M. Honkela, A. Krause, H. Heeres, *Applied Catalysis A: General* **2011**, *407*, 56–66.
- [80] J. Wildschut, F. H. Mahfud, R. H. Venderbosch, H. J. Heeres, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2009**, *48*, 10324–10334.
- [81] D. C. Elliott, T. R. Hart, G. G. Neuenschwander, L. J. Rotness, M. V. Olarte, A. H. Zacher, Y. Solantausta, *Energy & Fuels* **2012**, *26*, 3891–3896.
- [82] J. Zhang, J. Teo, X. Chen, H. Asakura, T. Tanaka, K. Teramura, N. Yan, *ACS Catalysis* **2014**.
- [83] J. Zhang, H. Asakura, J. van Rijn, J. Yang, P. Duchesne, B. Zhang, X. Chen, P. Zhang, M. Saeys, N. Yan, *Green Chemistry* **2014**, *16*, 2432–2437.
- [84] P. M. Mortensen, J.-D. Grunwaldt, P. A. Jensen, A. D. Jensen, *ACS Catalysis* **2013**, *3*, 1774–1785.
- [85] C. Zhao, J. He, A. A. Lemonidou, X. Li, J. A. Lercher, *Journal of Catalysis* **2011**, *280*, 8–16.
- [86] C. Zhao, J. A. Lercher, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 5935–5940.
- [87] C. Zhao, S. Kasakov, J. He, J. A. Lercher, *Journal of Catalysis* **2012**, *296*, 12–23.
- [88] J. He, C. Zhao, J. A. Lercher, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 20768–20775.
- [89] C. Zhao, Y. Yu, A. Jentys, J. A. Lercher, *Applied Catalysis B: Environmental* **2013**, *132–133*, 282–292.

-
- [90] W. Song, Y. Liu, E. Barath, C. Zhao, J. A. Lercher, *Green Chem.* **2015**, *7*, 1204–1218.
- [91] A. Ardiyanti, S. Khromova, R. Venderbosch, V. Yakovlev, H. Heeres, *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, *117–118*, 105–117.
- [92] A. Ardiyanti, S. Khromova, R. Venderbosch, V. Yakovlev, I. Melián-Cabrera, H. Heeres, *Applied Catalysis A: General* **2012**, *449*, 121–130.
- [93] S. Echeandia, P. Arias, V. Barrio, B. Pawelec, J. Fierro, *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, *101*, 1–12.
- [94] J. S. Yoon, J.-W. Choi, D. J. Suh, K. Lee, H. Lee, J.-M. Ha, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 2669–2674.
- [95] T. M. Huynh, U. Armbruster, B. M. Q. Phan, D. A. Nguyen, A. Martin, *Chimica Oggi - Chemistry Today* **2014**, *32*, 40–44.
- [96] T. M. Huynh, U. Armbruster, M.-M. Pohl, M. Schneider, J. Radnik, D.-L. Hoang, B. M. Q. Phan, D. A. Nguyen, A. Martin, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 1940–1951.
- [97] T. M. Huynh, U. Armbruster, L. H. Nguyen, D. A. Nguyen, A. Martin, *Journal of Sustainable Bioenergy Systems* **2015**, *5*, 151–160.
- [98] R. N. Olcese, M. Bettahar, D. Petitjean, B. Malaman, F. Giovanella, A. Dufour, *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, *115–116*, 63–73.
- [99] S. Leng, X. Wang, X. He, L. Liu, Y. Liu, X. Zhong, G. Zhuang, J.-g. Wang, *Catalysis Communications* **2013**, *41*, 34–37.
- [100] S. Sitthisa, W. An, D. E. Resasco, *Journal of Catalysis* **2011**, *284*, 90–101.
- [101] L. Nie, P. M. de Souza, F. B. Noronha, W. An, T. Sooknoi, D. E. Resasco, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2014**, *388–389*, 47–55.
- [102] R. N. Olcese, J. Francois, M. M. Bettahar, D. Petitjean, A. Dufour, *Energy & Fuels* **2013**, *27*, 975–984.
- [103] H. Shafaghat, P. S. Rezaei, W. M. A. W. Daud, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2016**, *35*, 268–276.
- [104] H. Zhao, D. Li, P. Bui, S. Oyama, *Applied Catalysis A: General* **2011**, *391*, 305–310.
- [105] W. Wang, K. Zhang, L. Li, K. Wu, P. Liu, Y. Yang, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2014**, *53*, 19001–19009.
- [106] F. E. Massoth, P. Politzer, M. C. Concha, J. S. Murray, J. Jakowski, J. Simons, *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 14283–14291.
- [107] R. Kallury, W. M. Restivo, T. T. Tidwell, D. Boocock, A. Crimi, J. Douglas, *Journal of Catalysis* **1985**, *96*, 535–543.
- [108] Y.-C. Lin, C.-L. Li, H.-P. Wan, H.-T. Lee, C.-F. Liu, *Energy & Fuels* **2011**, *25*, 890–896.
- [109] E. Laurent, B. Delmon, *Applied Catalysis A: General* **1994**, *109*, 77–96.
- [110] E. Laurent, B. Delmon, *Applied Catalysis A: General* **1994**, *109*, 97–115.
- [111] A. L. Jongerius, R. Jastrzebski, P. C. Bruijninx, B. M. Weckhuysen, *Journal of Catalysis* **2012**, *285*, 315–323.
- [112] H. Ohta, H. Kobayashi, K. Hara, A. Fukuoka, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12209–12211.
- [113] M. Hellinger, H. W. Carvalho, S. Baier, D. Wang, W. Kleist, J.-D. Grunwaldt, *Applied Catalysis A: General* **2015**, *490*, 181–192.

- [114] E. H. Lee, R.-s. Park, H. Kim, S. H. Park, S.-C. Jung, J.-K. Jeon, S. C. Kim, Y.-K. Park, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2016**, *37*, 18–21.
- [115] G. Yao, G. Wu, W. Dai, N. Guan, L. Li, *Fuel* **2015**, *150*, 175–183.
- [116] C. R. Lee, J. S. Yoon, Y.-W. Suh, J.-W. Choi, J.-M. Ha, D. J. Suh, Y.-K. Park, *Catalysis Communications* **2012**, *17*, 54–58.
- [117] D. C. Elliott, T. R. Hart, *Energy & Fuels* **2009**, *23*, 631–637.
- [118] C. Zhao, J. A. Lercher, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 64–68.
- [119] C. Zhang, J. Xing, L. Song, H. Xin, S. Lin, L. Xing, X. Li, *Catalysis Today* **2014**, *234*, 145–152.
- [120] S. Li, N. Li, G. Li, A. Wang, Y. Cong, X. Wang, T. Zhang, *Catalysis Today* **2014**, *234*, 91–99.
- [121] I. Ghampson, C. Sepúlveda, R. Garcia, B. Frederick, M. Wheeler, N. Escalona, W. DeSisto, *Applied Catalysis A: General* **2012**, *413*, 78–84.
- [122] I. T. Ghampson, C. Sepúlveda, R. Garcia, J. G. Fierro, N. Escalona, W. J. DeSisto, *Applied Catalysis A: General* **2012**, *435*, 51–60.
- [123] I. T. Ghampson, C. Sepúlveda, R. Garcia, L. R. Radovic, J. G. Fierro, W. J. DeSisto, N. Escalona, *Applied Catalysis A: General* **2012**, *439*, 111–124.
- [124] E. Furimsky, J. Mikhlin, D. Jones, T. Adley, H. Baikowitz, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **1986**, *64*, 982–985.
- [125] M. Bykova, D. Ermakov, S. Khromova, A. Smirnov, M. Lebedev, V. Yakovlev, *Catalysis Today* **2014**, *220–222*, 21–31.
- [126] M. Bykova, D. Ermakov, V. Kaichev, O. Bulavchenko, A. Saraev, M. Lebedev, V. Yakovlev, *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, *113–114*, 296–307.
- [127] X. Zhang, Q. Zhang, T. Wang, L. Ma, Y. Yu, L. Chen, *Bioresource Technology* **2013**, *134*, 73–80.
- [128] X. Zhang, T. Wang, L. Ma, Q. Zhang, X. Huang, Y. Yu, *Applied Energy* **2013**, *112*, 533–538.
- [129] S. Jin, Z. Xiao, C. Li, X. Chen, L. Wang, J. Xing, W. Li, C. Liang, *Catalysis Today* **2014**, *234*, 125–132.
- [130] X. Zhang, T. Wang, L. Ma, Q. Zhang, T. Jiang, *Bioresource Technology* **2013**, *127*, 306–311.
- [131] X. Zhang, T. Wang, L. Ma, Q. Zhang, Y. Yu, Q. Liu, *Catalysis Communications* **2013**, *33*, 15–19.
- [132] W. Yin, A. Klokhorst, R. H. Venderbosch, M. V. Bykova, S. A. Khromova, V. A. Yakovlev, H. J. Heeres, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, 5899–5915.
- [133] T. M. Sankaranarayanan, A. Berenguer, C. Ochoa-Hernández, I. Moreno, P. Jana, J. M. Coronado, D. P. Serrano, P. Pizarro, *Catalysis Today* **2015**, *243*, 163–172.
- [134] S. Cheng, L. Wei, J. Julson, M. Rabnawaz, *Energy Conversion and Management* **2017**, *150*, 331–342.
- [135] T. M. Huynh, U. Armbruster, H. Atia, U. Bentrup, B. M. Q. Phan, R. Eckelt, L. H. Nguyen, D. A. Nguyen, A. Martin, *Reaction Chemistry & Engineering* **2016**, *1*, 239–251.

-
- [136] S. Cheng, L. Wei, J. Julson, K. Muthukumarappan, P. R. Kharel, *Fuel Processing Technology* **2017**, *167*, 117–126.
- [137] K. Kandel, J. W. Anderegg, N. C. Nelson, U. Chaudhary, I. I. Slowing, *Journal of Catalysis* **2014**, *314*, 142–148.
- [138] R. Harding, A. Peters, J. Nee, *Applied Catalysis A: General* **2001**, *221*, 389–396.
- [139] C. Perego, A. Bosetti, M. Ricci, R. Millini, *Energy & Fuels* **2017**, *31*, 7721–7733.
- [140] T. Ennaert, J. Van Aelst, J. Dijkmans, R. De Clercq, W. Schutyser, M. Dusselier, D. Verboekend, B. F. Sels, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 584–611.
- [141] In *Clean Synthesis Using Porous Inorganic Solid Catalysts and Supported Reagents*, (Hrsg.: J. H. Clark, C. N. Rhodes), The Royal Society of Chemistry, **2000**, S. 17–36.
- [142] A. Kleinert, Magisterarb., Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, **2001**.
- [143] M. Guisnet, F. Ribeiro, *Deactivation and Regeneration of Zeolite Catalysts*, Imperial College Press, **2011**.
- [144] S. Cheng, L. Wei, X. Zhao, J. Julson, *Catalysts* **2016**, *6*, 195.
- [145] S. C. of the International Zeolite Association, Framework Type MFI; Database of Zeolite Structures, <http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php>; abgerufen am 14. Oktober 2017., **1979**.
- [146] L. Puppe, W. Büchner, *Naturwissenschaften* **1984**, *71*, 192–19.
- [147] S. S. Chen, T. Maneerung, D. C. Tsang, Y. S. Ok, C.-H. Wang, *Chemical Engineering Journal* **2017**, *328*, 246–273.
- [148] F. Salzbauer, Diss., Universität Stuttgart, **2011**.
- [149] X. H. Vu, Diss., Universität Rostock, **2014**.
- [150] H. Kosslick, Habilitation, Universität Potsdam, **1993**.
- [151] C. H. Bartholomew, *Applied Catalysis A: General* **2001**, *212*, 17–60.
- [152] K. Li, R. Wang, J. Chen, *Energy & Fuels* **2011**, *25*, 854–863.
- [153] A. Popov, E. Kondratieva, L. Mariey, J. M. Goupil, J. E. Fallah, J.-P. Gilson, A. Travert, F. Maugé, *Journal of Catalysis* **2013**, *297*, 176–186.
- [154] A. Bridgwater, D. Boocock, *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, 1. Aufl., Springer, Netherlands, **1997**.
- [155] H. Weigold, *Fuel* **1982**, *61*, 1021–1026.
- [156] T. Nimmanwudipong, R. C. Runnebaum, D. E. Block, B. C. Gates, *Energy & Fuels* **2011**, *25*, 3417–3427.
- [157] E. Furimsky, *Erdoel und Kohle Erdgas Petrochemie vereinigt mit Brennstoff-Chemie* **1982**, *35*, 455–459.
- [158] E. Laurent, A. Centeno, B. Delmon in *Catalyst Deactivation 1994*, (Hrsg.: B. Delmon, G. Froment), Studies in Surface Science and Catalysis Supplement C, Elsevier, **1994**, S. 573–578.
- [159] J.-s. Bredenberg, M. Huuska, J. Rätty, M. Korpio, *Journal of Catalysis* **1982**, *77*, 242–247.
- [160] X. Zhu, L. L. Lobban, R. G. Mallinson, D. E. Resasco, *Journal of Catalysis* **2011**, *281*, 21–29.

- [161] V. N. Bui, D. Laurenti, P. Afanasiev, C. Geantet, *Applied Catalysis B: Environmental* **2011**, *101*, 239–245.
- [162] M. Hellinger, S. Baier, P. M. Mortensen, W. Kleist, A. D. Jensen, J.-D. Grunwaldt, *Catalysts* **2015**, *5*, 1152–1166.
- [163] H. Ben, W. Mu, Y. Deng, A. J. Ragauskas, *Fuel* **2013**, *103*, 1148–1153.
- [164] W. Zhang, J. Chen, R. Liu, S. Wang, L. Chen, K. Li, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2014**, *2*, 683–691.
- [165] C. Zhao, Y. Kou, A. A. Lemonidou, X. Li, J. A. Lercher, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 3987–3990.
- [166] C. Zhao, Y. Kou, A. A. Lemonidou, X. B. Li, J. A. Lercher, *Chemical Communications* **2010**, *46*, 412–414.
- [167] Q. Zhang, T. Wang, Y. Xu, Q. Zhang, L. Ma, *Energy Conversion and Management* **2014**, *77*, 262–268.
- [168] J. G. Dickinson, P. E. Savage, *ACS Catalysis* **2014**, *4*, 2605–2615.
- [169] Y. Solantausta, Liquid fuels from lignin by hydrothermal liquefaction and deoxygenation (LIGNOHTL), http://www.woodwisdom.net/wp-content/uploads/2014/09/summary_lignohtl.pdf, **2014**.
- [170] Y. Solantausta, A. Martin, Flüssige Brennstoffe aus Lignin durch hydrothermale Verflüssigung und Deoxygenierung; Teilvorhaben 2: Entwicklung und Erprobung von Katalysatoren, <https://www.fnr.de/index.php?id=11150&fkz=22005914>; abgerufen am 10. Oktober 2017., **2014**.
- [171] J. Appelt, Flüssige Brennstoffe aus Lignin durch hydrothermale Verflüssigung und Deoxygenierung, Teilvorhaben 1: Optimierung der Hydrodeoxygenierung und des CLC-Prozesses, <https://www.thuenen.de/de/hf/projekt/lignohtl-treibstoff-aus-holzresten>; abgerufen am 12. Dezember 2017., **2014**.
- [172] X. Li, J. Xing, M. Zhou, H. Zhang, H. Huang, C. Zhang, L. Song, X. Li, *Catalysis Communications* **2014**, *56*, 123–127.
- [173] P. Wright, R. S. of Chemistry (Great Britain) in, RSC materials monographs, RSC Publishing, **2008**, Kap. 8.
- [174] T. Weyl, J. Houben, *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Band VI/2 Sauerstoffverbindungen 1 Teil 2*, 4. Aufl., (Hrsg.: E. Müller), Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- [175] J. C. Groen, L. Maldonado, E. Berrier, A. Brückner, J. A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 20369–20378.
- [176] H. E. Robson, *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*, Gulf Professional Publishing, Orlando, Florida, **2001**.
- [177] K. Fischer, *Angewandte Chemie* **1935**, *48*, 394–396.
- [178] JCPDS-ICDD, The International Centre for Diffraction Data, **2014**, <http://www.icdd.com/>.
- [179] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60*, 309–319.
- [180] D.-Y. Hong, S. J. Miller, P. K. Agrawal, C. W. Jones, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1038–1040.

-
- [181] J. Davis, A. Committee, *Nickel, Cobalt, and Their Alloys*, ASM International, **2000**.
- [182] P. Sazama, J. Dědeček, V. Gábová, B. Wichterlová, G. Spoto, S. Bordiga, *Journal of Catalysis* **2008**, *254*, 180–189.
- [183] M. Niwa, N. Katada, *The Chemical Record* **2013**, *13*, 432–455.
- [184] Y. Wang, J. Wu, S. Wang, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 12635–12640.
- [185] M. Ibáñez, B. Valle, J. Bilbao, A. G. Gayubo, P. Castaño, *Catalysis Today* **2012**, *195*, 106–113.
- [186] N. T. Tran, Y. Uemura, A. Ramli, *Procedia Engineering* **2016**, *148*, 1252–1258.
- [187] W. Song, Y. Liu, E. Barath, C. Zhao, J. A. Lercher, *Green Chem.* **2015**, *17*, 1204–1218.
- [188] X. Zhang, Q. Zhang, L. Chen, Y. Xu, T. Wang, L. Ma, *Chinese Journal of Catalysis* **2014**, *35*, 302–309.
- [189] A. K. Deepa, P. L. Dhepe, *ChemPlusChem* **2014**, *79*, 1573–1583.
- [190] A. N. K. Lup, F. Abnisa, W. M. A. W. Daud, M. K. Aroua, *Applied Catalysis A: General* **2017**, *541*, 87–106.
- [191] S. Shevchenko, A. Yakobsons, Yu.K. and Mishnev, M. Liepinsh, CCDC 1283026: Experimental Crystal Structure Determination; Cambridge Crystallographic Data Centre. <https://www.ccdc.cam.ac.uk>; abgerufen am 12. Januar 2018., **1989**.
- [192] Q. Chen, Q.-W. Chen, C. Zhuang, P.-P. Tang, N. Lin, L.-Q. Wei, *Inorganic Chemistry Communications* **2017**, *79*, 78–81.
- [193] E. Lorenc-Grabowska, *Adsorption* **2016**, *22*, 599–607.
- [194] Y. Zhang, Z. Lu, Z. Yang, T. Woo, *Journal of Power Sources* **2013**, *237*, 128–131.
- [195] J. Bøgild Hansen, J. Rostrup-Nielsen in *Handbook of Fuel Cells*, John Wiley & Sons, Ltd, **2010**.
- [196] H. Hartmann, K. Reisinger, K. Thüneke, A. Höldrich, P. Roßmann, *Handbuch Bioenergie-Kleinanlagen*, Techn. Ber., Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V, Gülzow, **2007**.
- [197] D. A. Skoog, J. J. Laery, *Instrumentelle Analytik*, **1992**.
- [198] J. A. Lercher, C. Gründling, G. Eder-Mirth, *Catalysis Today* **1996**, *27*, Vibrational Spectroscopy of Adsorbed Molecules and Surface Species on Metal Oxides, 353–376.
- [199] M. S. Holm, S. Svelle, F. Joensen, P. Beato, C. H. Christensen, S. Bordiga, M. Bjørgen, *Applied Catalysis A: General* **2009**, *356*, 23–30.
- [200] G. Woolery, G. Kuehl, H. Timken, A. Chester, J. Vartuli, *Zeolites* **1997**, *19*, 288–296.
- [201] F. Zhou, Y. Gao, G. Wu, F. Ma, C. Liu, *Microporous and Mesoporous Materials* **2017**, *240*, 96–107.
- [202] A. Jones, B. D. McNicol, *Temperature programmed reduction for solid materials characterization (Chemical Industries Series, Volume 24)*, Dekker, Marcel Inc., New York, **1986**.
- [203] S. Channiwala, P. Parikh, *Fuel* **2002**, *81*, 1051–1063.
- [204] J. O. Strüven, D. Meier, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2016**, *4*, 3712–3721.
- [205] Y. Pu, B. Hallac, A. J. Ragauskas in *Aqueous Pretreatment of Plant Biomass for Biological and Chemical Conversion to Fuels and Chemicals*, John Wiley & Sons, Ltd, **2013**, S. 369–390.

- [206] A. J. Ragauskas, Lignin Acetylation, Techn. Ber., University of Tennessee, Department of Chemical und Biomolecular Engineering, **2014**.
- [207] A. Klokhorst, H. J. Heeres, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2015**, *3*, 1905–1914.
- [208] S. Cheng, Z. Yuan, M. Leitch, M. Anderson, C. (Xu, *Industrial Crops and Products* **2013**, *44*, 315–322.
- [209] Y. Solantausta, Liquid fuels from lignin through hydrothermal liquefaction and deoxygenation, ERA-WoodWisdom, **2017**.
- [210] M. Huuska, *Polyhedron* **1986**, *5*, 233–236.
- [211] Y. Romero, F. Richard, S. Brunet, *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, *98*, 213–223.
- [212] W. Baldauf, U. Balfanz, M. Rupp, *Biomass and Bioenergy* **1994**, *7*, 237–244.
- [213] A. Cho, J. Shin, A. Takagaki, R. Kikuchi, S. Oyama, *Topics in Catalysis* **2012**, *55*, 969–980.
- [214] X. Li, G. Chen, C. Liu, W. Ma, B. Yan, J. Zhang, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *71*, 296–308.
- [215] R. C. Runnebaum, R. J. Lobo-Lapidus, T. Nimmanwudipong, D. E. Block, B. C. Gates, *Energy & Fuels* **2011**, *25*, 4776–4785.
- [216] R. C. Runnebaum, T. Nimmanwudipong, J. Doan, D. E. Block, B. C. Gates, *Catalysis Letters* **2012**, *142*, 664–666.
- [217] T. Nimmanwudipong, R. C. Runnebaum, S. E. Ebeler, D. E. Block, B. C. Gates, *Catalysis Letters* **2012**, *142*, 151–160.
- [218] V. Yakovlev, S. Khromova, O. Sherstyuk, V. Dundich, D. Ermakov, V. Novopashina, M. Lebedev, O. Bulavchenko, V. Parmon, *Catalysis Today* **2009**, *144*, 362–366.
- [219] J. Chang, T. Danuthai, S. Dewiyanti, C. Wang, A. Borgna, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 3041–3049.
- [220] D. C. Elliott, T. R. Hart, G. G. Neuenschwander, L. J. Rotness, A. H. Zacher, *Environmental Progress & Sustainable Energy* **2009**, *28*, 441–449.
- [221] M. Shetty, K. Murugappan, T. Prasomsri, W. H. Green, Y. Román-Leshkov, *Journal of Catalysis* **2015**, *331*, 86–97.
- [222] M. Selvaraj, K. Shanthi, R. Maheswari, A. Ramanathan, *Energy & Fuels* **2014**, *28*, 2598–2607.
- [223] Y. Yang, C. Ochoa-Hernández, V. A. de la Peña O’Shea, P. Pizarro, J. M. Coronado, D. P. Serrano, *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, *145*, 91–100.
- [224] H. Fang, J. Zheng, X. Luo, J. Du, A. Roldan, S. Leoni, Y. Yuan, *Applied Catalysis A: General* **2017**, *529*, 20–31.
- [225] C. Wang, J. Luo, V. Liao, J. D. Lee, T. M. Onn, C. B. Murray, R. J. Gorte, *Catalysis Today* **2018**, *302*, 73–79.
- [226] R. Olcese, M. Bettahar, B. Malaman, J. Ghanbaja, L. Tibavizco, D. Petitjean, A. Dufour, *Applied Catalysis B: Environmental* **2013**, *129*, 528–538.
- [227] J. Sun, A. M. Karim, H. Zhang, L. Kovarik, X. S. Li, A. J. Hensley, J.-S. McEwen, Y. Wang, *Journal of Catalysis* **2013**, *306*, 47–57.

A. Anhang

A.1. Überblick über HDO-Katalysatoren

Tabelle A.1: Zusammenfassung zur katalytischen HDO von Bioölen und repräsentativen Modellverbindungen mit kontinuierlicher Reaktionsführung

Katalysator	Trägermaterial	Edukt	Temperatur [°C]	Druck [bar]	Referenz
Sulfide oder Oxide:					
MoS ₂	ohne, Al ₂ O ₃	Gua	300	40, 50	[161]
NiMoS ₂	Al ₂ O ₃	Ani, Phen	300 - 340	50, 70	[210, 211]
NiMoS, CoMoS	Al ₂ O ₃	Bioöl	370	300	[212]
CoMoS ₂	ohne, Al ₂ O ₃	Gua, Ph, Ani	300	29 - 50	[106, 161, 210]
Phosphide:					
NiMoP, Ni ₂ P, Co ₂ P, MoP, Fe ₂ P	SiO ₂ , ZrO ₂ , HY, MCM-41	Gua, Ani, 2MTHF, Cres	300 - 350, 375	1, 15, 50, 60	[104, 152, 213, 214]
Edelmetalle:					
Pt	Al ₂ O ₃ , HBEA, H-Y, H-ZSM-5, SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , SiO ₂	Gua, Ani, CH, Ph, Phen, Eug, Cres, DBF	200, 250 - 350, 400	1, 40	[156, 160, 180, 184, 215-217]
Ru	C	Bioöl	350 - 400	230	[78]
Rh	SiO ₂	Ani	300	10	[218]
Ru, Mo	C	Gua	300	40	[219]
Pd	C	Ph	80	5	[165]
Pd	C	Bioöle	310 - 360	4 - 100	[220]
Edelmetallfreie Übergangsmetalle:					
Ani = Anisol; Cres = <i>m</i> -Cresol; CH = Cyclohexanon; DBF = Dipenzofuran; Eug = Eugenol; Gua = Guajacol; HMF= Hydroxymethylfurfural; 2MTHF = 2-Methyltetrahydrofuran; Ph = Phenol; Phen = monomere Phenol-Derivate					
Fortsetzung auf der nächsten Seite					

Tabelle A.1 – Fortsetzung

Katalysator	Trägermaterial	Edukt	Temp. [°C]	Druck [bar]	Referenz
MoO ₃ , MoO ₃ NiO	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , CeO ₂ , TiO ₂ , SiO ₂ , SBA-15	Phen, Ani, Gua, Cres	300, 320, 440	1, 50, 70	[210, 211, 221, 222]
Ni	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , SBA, CeO ₂ , TiO ₂ , C	Ani	290 - 310	3, 50	[210, 223]
Ni-W	C	Ph	150 - 300	15	[93]
Ni-Cu	Al ₂ O ₃ , CeO ₂	Ani	300, 320	10	[91, 92, 218]
Ni-Fe, Ni, Fe	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , CNT	Cres, Gua, Fufural, HMF, Bioöl	180, 210 - 250, 300, 400	1, 30	[99–101, 224, 225]
Fe, Pd-Fe	SiO ₂ , C	Gua	250 - 450	1, 40	[98, 226, 227]

Ani = Anisol; Cres = *m*-Cresol; CH = Cyclohexanon; DBF = Dibenzofuran; Eug = Eugenol; Gua = Guajacol;
HMF= Hydroxymethylfurfural; 2MTHF = 2-Methyltetrahydrofuran; Ph = Phenol; Phen = monomere Phenol-Derivate

A.2. Übersicht über die hergestellten Katalysatormaterialien

Tabelle A.2: Übersicht der hergestellten Katalysatoren mittels Imprägnierungsmethode (IWI)

Katalysator		Elementgehalte [Gew.-%]										BET [m ² /g]		H ₂ -TPR	NH ₃ -TPD
Code	Beschreibung	Ni	Co	Al	Si	Fe	Ti	Zr	Na	P	Ca	sfa	mpa	[mmol/g]	[mmol/g]
CA100	10Ni/H-ZSM-5_15*	9,8	-	2,7	32,2	-	-	-	0,2	-	-	n.d.	n.d.	1,5	n.d.
CA101	10Ni10Co/H-ZSM-5_15	9,8	8,9	2,2	31,1	-	-	-	0,2	-	-	297	275	3,5	0,7
CA102	10Ni/H-ZSM-5_15	9,5	-	2,6	32,9	-	-	-	0,2	-	-	n.d.	n.d.	1,7	n.d.
CA103	10Co/H-ZSM-5_15	-	9,1	2,6	29,9	-	-	-	n.d.	-	-	n.d.	n.d.	1,7	n.d.
CA104	5Ni5Co/H-ZSM-5_15*	4,0	4,4	2,4	29,3	-	-	-	n.d.	-	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CA105	5Ni5Co/H-ZSM5-5_15	4,6	4,8	n.d.	n.d.	-	-	-	n.d.	-	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CA106	5Ni5Co/H-ZSM5-5_15	5,3	5,3	n.d.	n.d.	-	-	-	n.d.	-	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CA107	5Ni5Co/H-ZSM5-5_15**	4,6	4,6	2,4	36,3	-	-	-	n.d.	-	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CA108	CA105 + CA106	4,6	4,7	2,3	34,1	-	-	-	0,1	-	n.d.	336	301	1,9	0,7
CA109	5Ni5Co/H-ZSM5-5_50	4,9	4,9	1,0	37,2	-	-	-	n.d.	-	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CA110	5Ni5Co/H-ZSM5-5_25	4,8	4,9	1,7	39,3	-	-	-	n.d.	-	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CA111	5Ni5Co/Na-ZSM-5_12	4,7	4,7	2,9	34,3	-	-	-	n.d.	-	-	n.d.	n.d.	n.d.	0,7
CA112	5Ni5Co/HBEA	4,4	4,5	3,1	33,3	-	-	-	n.d.	-	-	-	n.d.	n.d.	n.d.
CA113	5Ni5Co/MCM-41	4,6	4,7	n.d.	37,8	-	-	-	n.d.	-	-	-	n.d.	n.d.	n.d.
CA114	5Ni5Co/Ti-MCM-41	4,8	4,7	2,3	38,9	-	2,3	-	n.d.	-	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CA115	5Ni5Co/Zr-SiO ₂	5,0	5,0	-	37,1	-	-	4,0	-	-	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CA116	5Ni5Co/Ti-SiO ₂	4,7	4,8	-	32,2	-	2,0	-	-	-	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CA117	5Ni5Co/H-ZSM5-5_40	4,5	4,7	9,2	35,1	-	-	-	n.d.	-	-	323	230	n.d.	0,4
CA118	5Ni5Co/H-ZSM-5_12 ^{a1}	4,7	4,8	2,3	38,5	-	-	-	0,2	-	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

ZSM-5_15 = Zahl 15 gibt molares Si:Al-Verhältnis an -> Si:Al = 15; * Träger NH₄-ZSM-5 nicht vorbehandelt; ** IWI-Methode nach Zhao [87];

^a mit Säure (HNO₃) vorbehandelter Träger; ^{a1} Na-ZSM-5_12; ^{a2} NH₄-ZSM-5_15; ^b mit Base (NH₄OH) vorbehandelter Träger Na-ZSM-5_12;

^c ZSM-5 mit Mesoporen; ^d als ZrO₂-Precursor wurde Zr(OH)₂CO₃ · ZrO₂ verwendet; ht = hydrothermal behandelter Katalysator

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle A.2 – Fortsetzung

Katalysator		Elementgehalte [Gew.-%]										BET [m ² /g]		H ₂ -TPR	NH ₃ -TPD
Code	Beschreibung	Ni	Co	Al	Si	Fe	Ti	Zr	Na	P	Ca	sfa	mpa	[mmol/g]	[mmol/g]
CA119	5Ni5Co/H-ZSM-5_15 ^{a2}	4,6	4,7	2,3	38,5	-	-	-	0,2	-	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CA120	5Ni5Co/H-ZSM-5_12 ^b	4,9	4,9	3,0	41,0	-	-	-	0,6	-	-	317	260	n.d.	n.d.
CA121	10Ni10Co/H-ZSM5-5_15 ^b	9,3	9,3	2,6	42,5	-	-	-	0,5	-	-	275	224	3,8	0,7
CA122	10Ni10Co/Ti-MCM-41	8,1	8,2	n.d.	25,4	-	1,7	-	n.d.	-	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CA123	10Ni10Co/Ti-SiO ₂	8,3	8,3	-	31,7	-	1,8	-	-	-	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CA124	10Ni10Co/Zr-SiO ₂	8,1	8,1	-	30,4	-	-	3,1	-	-	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CA125	10Ni10Co/Na-ZSM-5_12	9,3	9,2	2,6	33,8	-	-	-	1,2	-	-	298	209	3,7	0,7
CA126	10Ni10Co/Silicalit-1	9,2	9,0	-	34,9	-	-	-	n.d.	-	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CA127	10Ni10Co/H-ZSM5-5_12 ^b	9,8	9,8	2,6	27,7	-	-	-	0,5	-	-	260	199	3,9	0,7
CA127s	10Ni10Co/H-ZSM5-5_12_ht	12,2	11,9	3,1	22,4	-	-	-	0,3	-	-	227	38	3,4	0,3
CA128	5Ni5Co/SAPO-34	6,0	6,3	13,5	2,7	-	-	-	n.d.	14,8	-	486	480	2,2	n.d.
CA129	5Ni5Co/0.4Fe-ZSM-5	4,8	4,9	3,0	30,8	0,3	-	-	n.d.	-	-	314	237	1,9	n.d.
CA130	5Ni5Co/4.2Fe-ZSM-5_kom	5,0	4,9	2,4	29,8	3,7	-	-	n.d.	-	-	307	280	2,7	n.d.
CA131	10Ni10Co/Hydroxyapatit	4,3	4,4	-	-	-	-	-	-	17,6	34,6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CA132	10Ni/0.4Fe-ZSM-5	9,5	-	n.d.	31,0	0,3	-	-	0,8	-	-	337	240	n.d.	n.d.
CA133	10Co/0.4Fe-ZSM-5	-	9,5	n.d.	32,9	0,3	-	-	0,8	-	-	312	242	n.d.	n.d.
CA134	10Fe/0.4Fe-ZSM-5	-	-	n.d.	29,4	16,5	-	-	0,7	-	-	273	190	n.d.	n.d.
CA135	10Ni10Co/H-ZSM-5_15	7,9	7,8	2,7	27,6	-	-	-	n.d.	-	-	301	213	n.d.	0,7
CA135s	10Ni10Co/H-ZSM-5_15_ht	8,7	8,3	2,4	31,6	-	-	-	n.d.	-	-	328	222	n.d.	n.d.
CA136	10Ni10Co/H-ZSM-5_12	8,1	8,1	2,7	27,4	-	-	-	0,1	-	-	316	274	3,3	0,9
CA136s	10Ni10Co/H-ZSM-5_12_ht	9,7	9,2	3,0	27,6	-	-	-	-	-	-	294	112	n.d.	0,7

ZSM-5_15 = Zahl 15 gibt molares Si:Al-Verhältnis an -> Si:Al = 15; * Träger NH₄-ZSM-5 nicht vorbehandelt; ** IWI-Methode nach Zhao [87];

^a mit Säure (HNO₃) vorbehandelter Träger: ^{a1} Na-ZSM-5_12; ^{a2} NH₄-ZSM-5_15; ^b mit Base (NH₄OH) vorbehandelter Träger Na-ZSM-5_12;

^c ZSM-5 mit Mesoporen; ^d als ZrO₂-Precursor wurde Zr(OH)₂CO₃ · ZrO₂ verwendet; ht = hydrothermal behandelter Katalysator

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle A.2 – Fortsetzung

Katalysator		Elementgehalte [Gew.-%]										BET [m ² /g]		H ₂ -TPR	NH ₃ -TPD
Code	Beschreibung	Ni	Co	Al	Si	Fe	Ti	Zr	Na	P	Ca	sfa	mpa	[mmol/g]	[mmol/g]
CA137	10Ni10Fe/H-ZSM-5_12	9,0	-	2,2	27,3	8,9	-	-	0,3	-	-	305	242	3,9	0,8
CA138	10Ni5Fe/H-ZSM-5_12	8,3	-	2,4	29,2	3,7	-	-	0,4	-	-	326	272	2,4	n.d.
CA139	10Fe/H-ZSM5-5_12	-	-	2,4	32,8	8,9	-	-	0,1	-	-	359	298	2,0	n.d.
CA140	10Ni10Co/2.0Fe-ZSM-5_kom	9,7	9,7	2,3	34,7	1,5	-	-	n.d.	-	-	277	249	4,4	n.d.
CA141	10Ni10Co/mesoZSM5-5_12	9,1	8,9	2,6	39,6	-	-	-	n.d.	-	-	294	239	3,2	0,8
CA142	10Ni10Co/ZrO ₂	9,6	9,6	-	-	-	-	54,0	-	-	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CA143	10Ni10Co/ZrO ₂ ^d	10,5	10,7	-	-	-	-	52,3	-	-	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CA144	10Ni10Co/mesoZSM5-5 ^c	8,1	8,1	1,1	27,6	-	-	-	-	-	-	348	93	n.d.	0,8
CA145	10Ni10Co/H-ZSM5-5_12	9,8	9,1	2,6	30,2	-	-	-	0,2	-	-	316	280	3,4	1,2
CA145s	10Ni10Co/H-ZSM5-5_12_ht	9,3	9,2	2,6	30,9	-	-	-	0,2	-	-	n.d.	n.d.	n.d.	1,1
CA146	10Ni10Co/H-ZSM5-5_12	11,1	9,3	2,6	25,7	-	-	-	0,2	-	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CA146s1	10Ni10Co/H-ZSM5-5_12_ht	9,4	9,1	2,8	27,9	-	-	-	0,3	-	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CA146s2	10Ni10Co/H-ZSM5-5_12_ht	9,1	9,2	2,8	28,3	-	-	-	0,3	-	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CA146s3	10Ni10Co/H-ZSM5-5_12_ht	8,8	8,9	2,8	29,5	-	-	-	0,3	-	-	301	259	2,8	n.d.
CA146s4	10Ni10Co/H-ZSM5-5_12_ht	8,9	9,0	2,7	29,7	-	-	-	0,3	-	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CA147	10Ni/3.3Fe-ZSM-5	11,4	0,0	1,5	28,3	-	-	-	n.d.	-	-	297	253	2,5	n.d.
CA148	10Ni10Co/3.3Fe-ZSM-5	9,1	8,8	1,5	25,3	-	-	-	n.d.	-	-	263	234	3,8	n.d.

ZSM-5_15 = Zahl 15 gibt molares Si:Al-Verhältnis an → Si:Al = 15; * Träger NH₄-ZSM-5 nicht vorbehandelt; ** IWI-Methode nach Zhao [87];

^a mit Säure (HNO₃) vorbehandelter Träger: ^{a1} Na-ZSM-5_12; ^{a2} NH₄-ZSM-5_15; ^b mit Base (NH₄OH) vorbehandelter Träger Na-ZSM-5_12;

^c ZSM-5 mit Mesoporen; ^d als ZrO₂-Precursor wurde Zr(OH)₂CO₃ · ZrO₂ verwendet; ht = hydrothermal behandelter Katalysator

A.3. Verwendete Chemikalien

Name der Substanz	Summenformel	Spezifikation bzw. Reinheit	Anbieter
Na-ZSM-5	Si:Al = 12	PZ-2/25	<i>Zeochem AG</i>
NH ₄ -ZSM-5	Si:Al = 12	CBV 2314	<i>ZEOLYST</i>
NH ₄ -ZSM-5	Si:Al = 15	CBV 3024G	<i>ZEOLYST</i>
H-ZSM-5	Si:Al = 25	PZ-2/50H	<i>Zeochem AG</i>
H-ZSM-5	Si:Al = 50	PZ-2/100H	<i>Zeochem AG</i>
H-ZSM-5	Si:Al = 40	M80	<i>Degussa</i>
Fe-ZSM-5	Si:Al = 11-13	CZP27 (SM-27)	<i>Clariant AG</i>
Fe-ZSM-5	Si:Al = 13-15	CZP30 (TZP-302)	<i>Clariant AG</i>
HBEA	Si:Al = 12-30	PB/H	<i>Zeochem AG</i>
Tetraethylorthosilika (TEOS)	C ₈ H ₂₀ O ₄ Si	A.S.C.	<i>Sigma Aldrich Co.</i>
Aluminiumoxidhydroxid	H ₂ Al ₂ O ₄	Catapal® B	<i>SASOL</i>
Hydroxyapatit	Ca ₅ [OH](PO ₄) ₃	A.S.C.	<i>Sigma Aldrich Co.</i>
Zirkonium(IV)-oxid	ZrO ₂	ER 120	<i>Saint Gobain</i>
Zirkoniumoxid-Precursor	Zr(OH) ₂ CO ₃ · ZrO ₂	A.S.C.	<i>Sigma Aldrich Co.</i>
Siliziumdioxid	SiO ₂	<i>Aerolsil 300™</i>	<i>Evonik Industries AG</i>
Natriumsilikat	Na ₂ SiO ₃ · 6 H ₂ O	A.S.C.	<i>Carl Roth GmbH & Co. KG</i>
Natriumaluminat	NaAlO ₂	A.S.C.	<i>Strem Chemicals</i>
Tetrapropylammoniumbromid	C ₁₂ H ₂₈ BrN	A.S.C.	<i>Merck KGaA</i>
Ammoniumfluorid	NH ₄ F	A.S.C.	<i>Sigma Aldrich Co.</i>
Kaliumcarbonat	K ₂ CO ₃	A.S.C.	<i>ACROS ORANICS</i>
Nickel(II)nitrat	Ni(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	≥ 98 %	<i>Carl Roth GmbH & Co. KG</i>
Kobalt(II)nitrat	Co(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	≥ 98 %	<i>Carl Roth GmbH & Co. KG</i>
Eisen(III)nitrat	Fe(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	≥ 98 %	<i>Merck KGaA</i>

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle A.3 – Fortsetzung

Name der Substanz	Summenformel	Spezifikation bzw. Reinheit	Anbieter
Mohrsches Salz	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	$\geq 98 \%$	<i>Sigma Aldrich Co.</i>
2-Brom-1-phenylethanon	$\text{C}_8\text{H}_7\text{BrO}$	$\geq 99 \%$	<i>Sigma Aldrich Co.</i>
Phenol	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$	$\geq 99 \%$	<i>Alfa Aesar GmbH & Co. KG</i>
Guajacol	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$	$\geq 99 \%$	<i>Sigma Aldrich Co.</i>
n-Dodecan	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	$\geq 98 \%$	<i>Sigma Aldrich Co.</i>
Dimethyldisulfid	$\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_2$	$\geq 98 \%$	<i>Sigma Aldrich Co.</i>
Mesitylen	C_9H_{12}	$\geq 99 \%$	<i>Sigma Aldrich Co.</i>
Dichlormethan	CH_2Cl_2	99,9 %	<i>Carl Roth GmbH & Co. KG</i>
Methanol	CH_3OH	99,95 %	<i>Carl Roth GmbH & Co. KG</i>
Aceton	CH_3COCH_3	99,5 %	<i>J.T.Baker®</i>
Absoluter Alkohol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	A.S.C.	<i>J.T.Baker®</i>
Toluol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	99,7 %	<i>LGC Promochem</i>
Natriumhydroxidplättchen	NaOH	$\geq 99 \%$	<i>Carl Roth GmbH & Co. KG</i>
Ammoniumhydroxid-Lösung (28-30 %)	NH_4OH	A.C.S.	<i>Sigma Aldrich Co.</i>
<i>ortho</i> -Phosphorsäure (30%ig)	H_3PO_4	$\geq 99 \%$	<i>AppliChem GmbH</i>
Schwefelsäure	H_2SO_4	98 %	<i>Carl Roth GmbH & Co. KG</i>

Alle weiteren Reinsubstanzen, die in der Arbeit nicht explizit genannt wurden, jedoch für die Kalibrierung und Peak-Identifizierung der GC verwendet wurden, besaßen stets eine Reinheit von $\geq 99 \%$ (A.C.S.) und wurden von *Sigma Aldrich Co.* bezogen.

A.4. Koksablagerungen der gebrauchten Katalysatoren

Tabelle A.4: Elementaranalysen von den gebrauchten Katalysatoren nach den HDO der Modellverbindungen Phenol, Guajacol und 2-(2-Methoxyphenoxy)-1-phenylethanon; Reaktionsbedingungen (250 ml-Autoklav): 5 Gew.-% Edukt in 100 ml dest. Wasser und 0,25 g Katalysator 10Ni10Co/H-ZSM-5, 1 h, 250 °C, 50 bar H₂, 650 rpm

Katalysator Code	C [%]	H [%]	Bemerkung
HDO mit Phenol			
CA101_10	1,54	1,22	höhere Temperatur (300 °C)
CA101_17	2,21	1,38	
CA101_8	0,91	0,54	
CA101_9	1,19	0,90	
CA121_10	1,24	0,46	
CA121_11	1,75	0,56	höhere Eduktkonzentration (10 Gew % Phenol)
CA121_12	1,22	0,44	
CA121_13	2,50	0,54	
CA121_14	0,84	0,82	
CA121_15	0,57	0,99	
CA121_3	0,69	0,46	längere Reaktionszeit (2 h)
CA121_4	0,46	0,55	
CA121_5	0,55	1,20	
CA135_4	2,15	0,18	
CA121_7	1,01	0,27	
CA121_8	0,85	0,32	geringere Rührgeschwindigkeit (300 rpm)
CA121_9	0,76	0,11	
CA125_1	0,87	0,88	
CA127_1	0,28	0,61	
CA127_5	1,86	1,40	
CA135_3	3,18	1,37	höhere Temperatur (280 °C)

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle A.4 – Fortsetzung

Katalysator Code	C [%]	H [%]	Bemerkung
CA135_1	1,23	1,35	
CA121_6	0,77	0,78	
HDO mit Guajacol			
CA121_16	4,04	1,07	
CA121_18	1,93	0,99	
HDO mit 2-(2-Methoxyphenoxy)-1-phenylethanon			
CA125_11	2,78	1,19	2,5 Gew.-% Edukt
CA125_8	5,30	1,58	2,5 Gew.-% Edukt
CA101_13	1,24	1,09	2,5 Gew.-% Edukt und kleiner Autoklav

A.5. Elementgehalte der Aschen der Schwarzlauge

Tabelle A.5: Elementgehalte der Asche der hydrothermal vorbehandelten Schwarzlauge

Probe	Asche- Gehalt [%]	Elementgehalte der Asche [Gew.-%]				
		Na	K	Ni	Co	S
Schwarzlauge	37,4	31,5	2,7	0,05	n.n.	n.d.
BC02	19,4	14,7	2,6	14,9	0,06	12,9
BC04	7,9	0,6	0,3	38,0	0,07	-

Die Elemente C, H, N und Cu waren nicht nachweisbar; Bestimmung des Aschegehaltes laut DIN 51719; n.d. = nicht detektiert

A.6. NMR-Spektren von 2-(2-Methoxyphenoxy)-1-phenylethanon

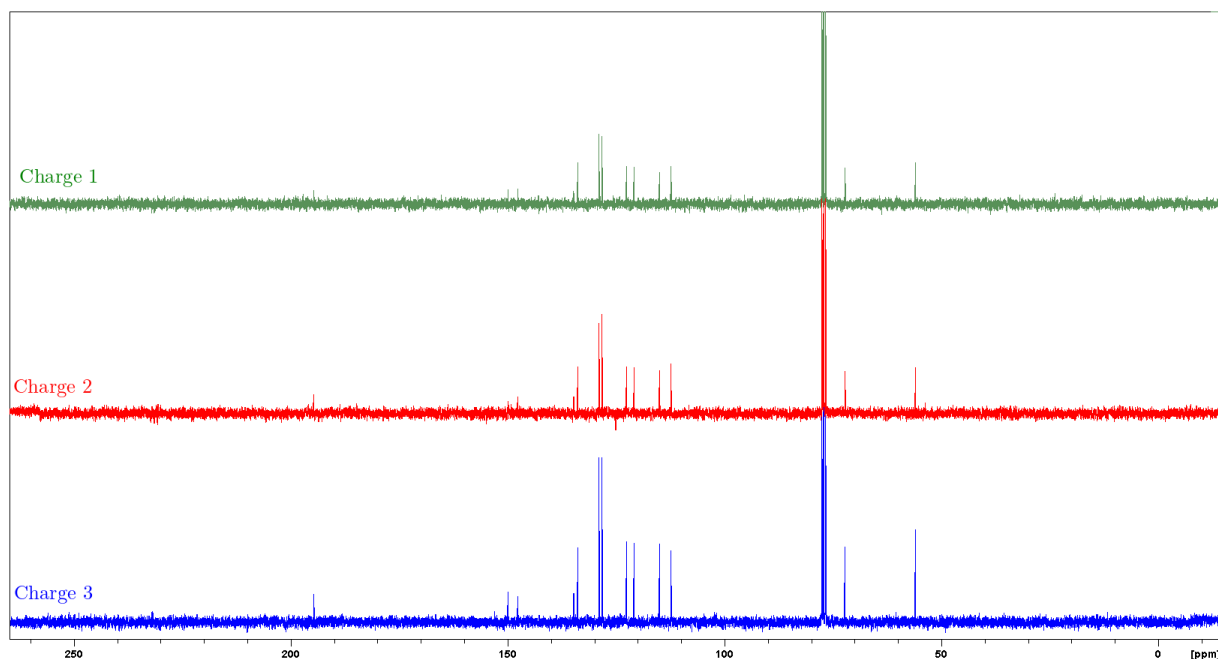


Abbildung A.1: ^{13}C -NMR-Spektren von β -O-4-Modellbindung 2-(2-Methoxyphenoxy)-1-phenylethanon (verschiedene Chargen)

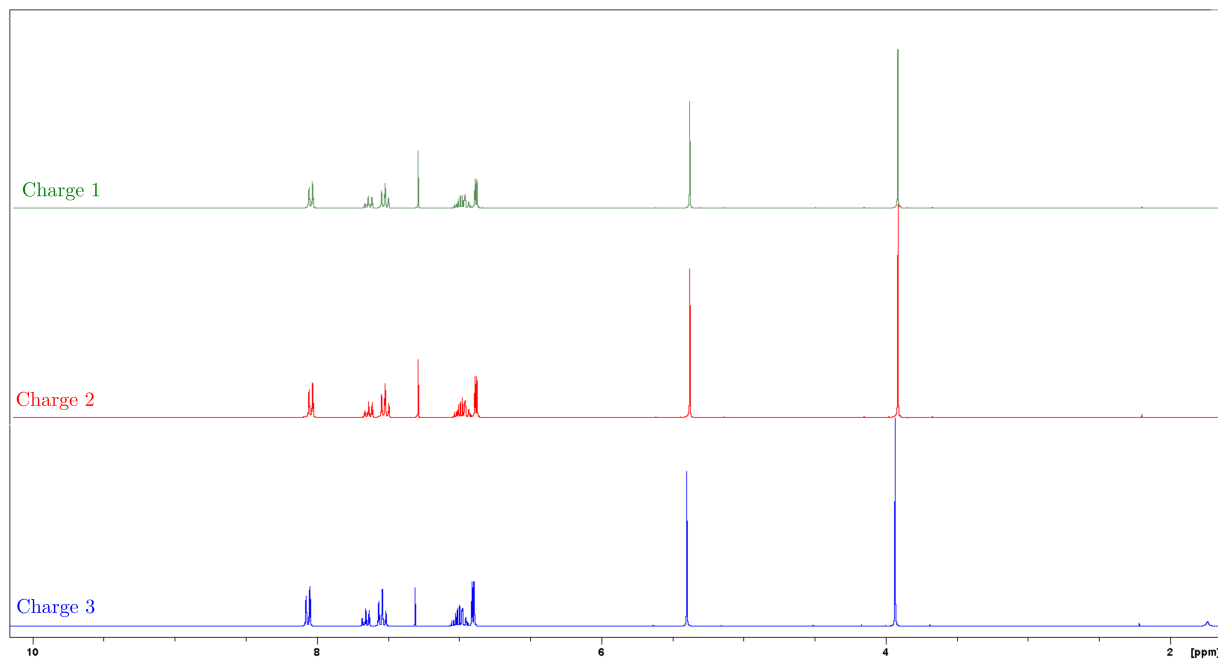
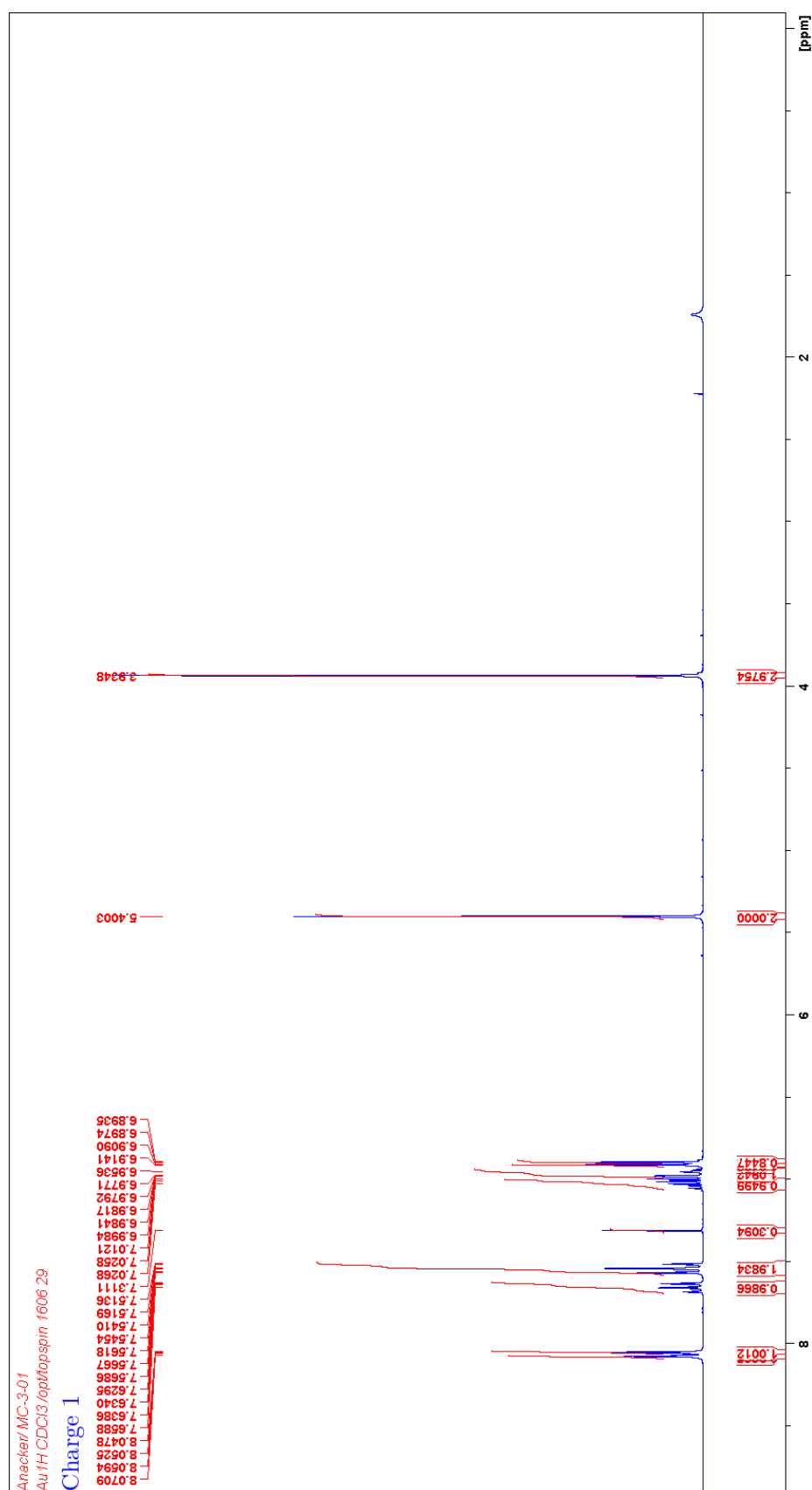


Abbildung A.2: ^1H -NMR-Spektren von β -O-4-Modellbindung 2-(2-Methoxyphenoxy)-1-phenylethanon (verschiedene Chargen)



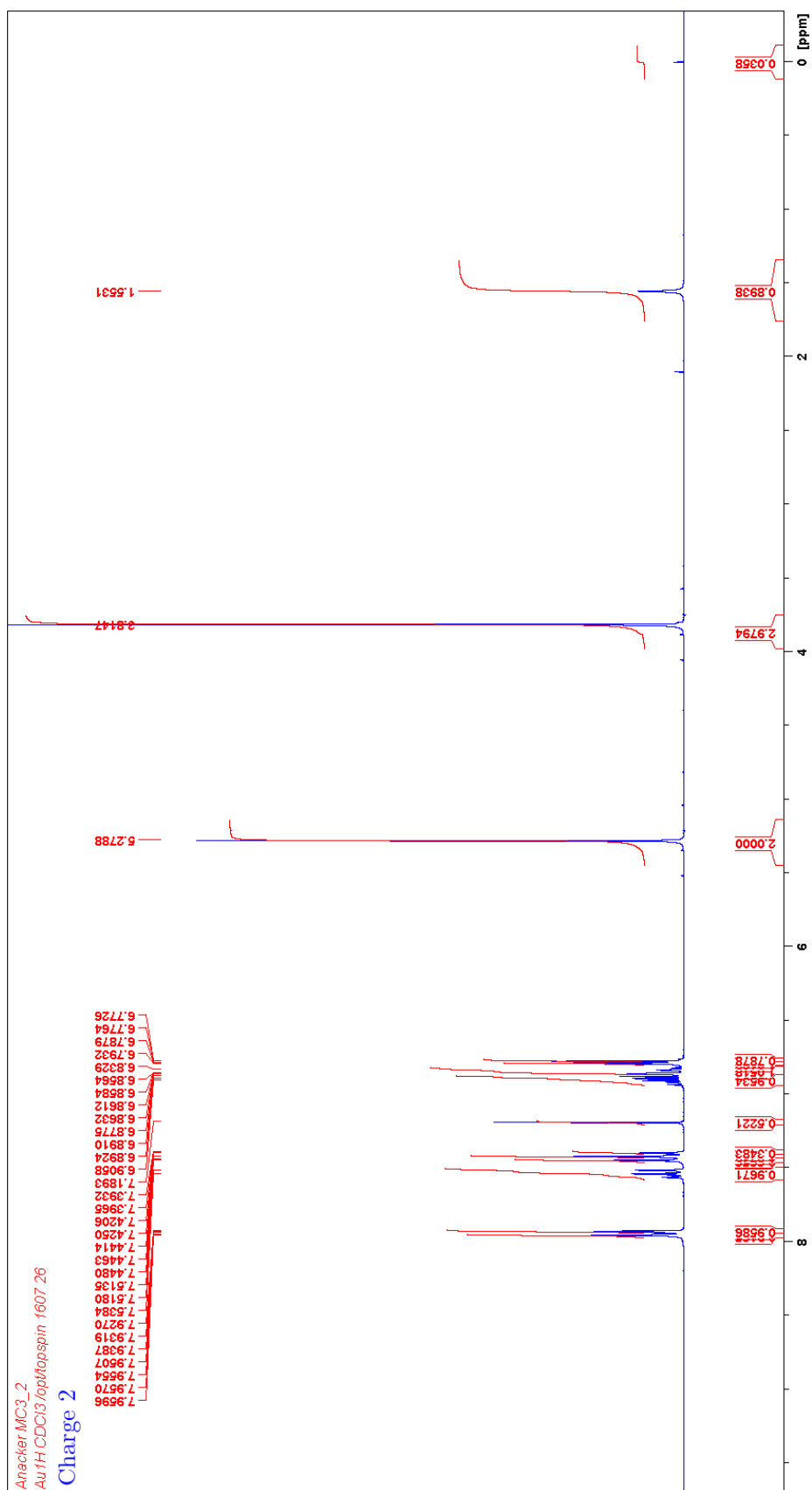


Abbildung A.4: integriertes ^1H -NMR-Spektrum der zweiten Charge von β -O-4-Modellbindung 2-(2-Methoxyphenoxy)-1-phenylethanon

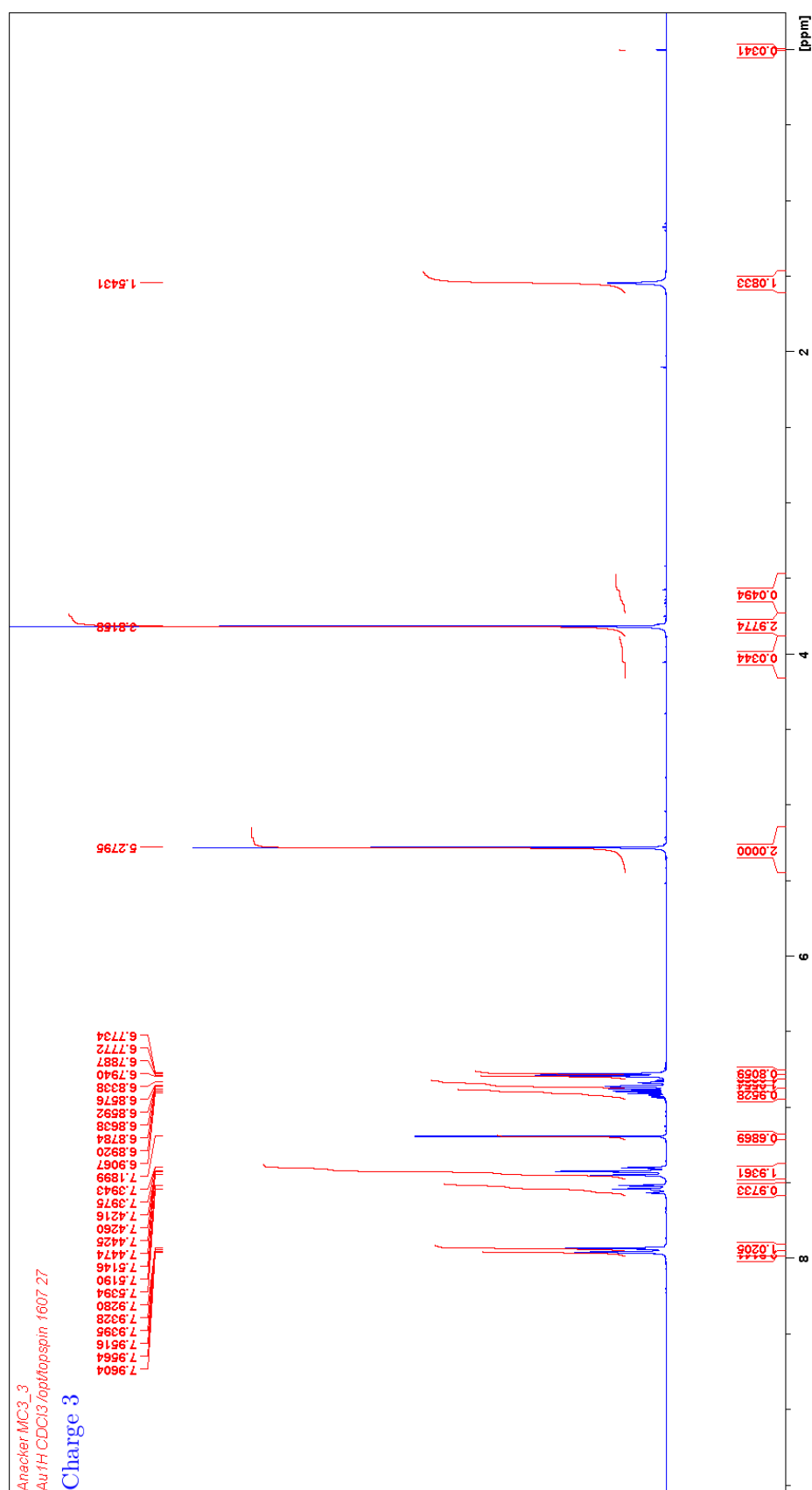


Abbildung A.5: integriertes ^1H -NMR-Spektrum der dritten Charge von β -O-4-Modellbindung 2-(2-Methoxyphenoxy)-1-phenylethanon

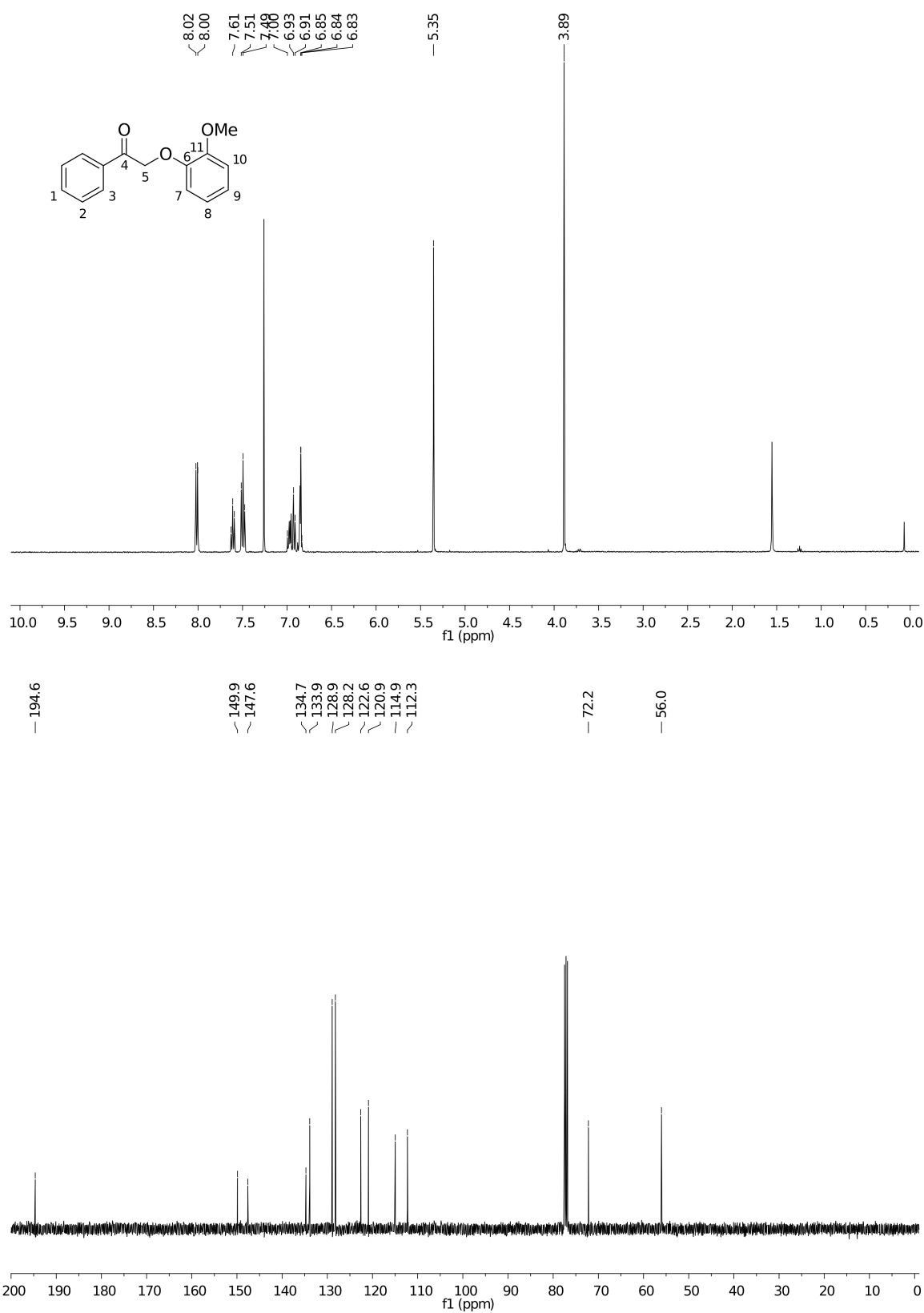
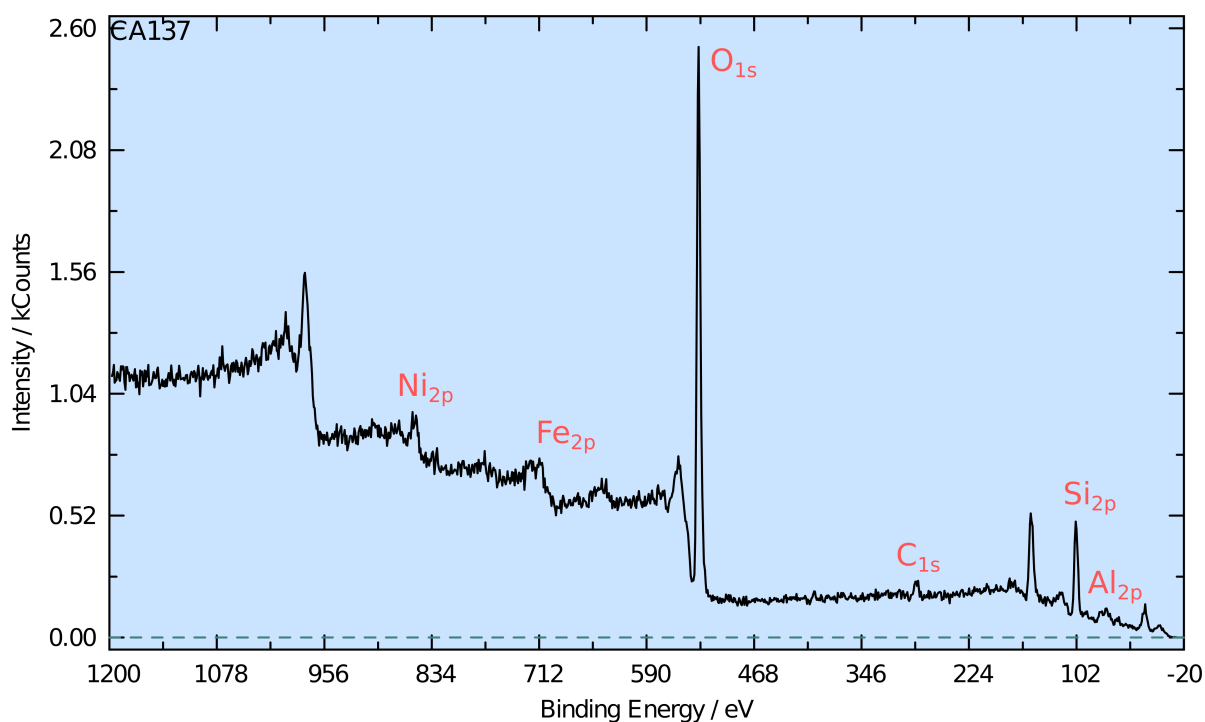


Abbildung A.6: NMR-Spektren von β -O-4-Modellbindung 2-(2-Methoxyphenoxy)-1-phenylethanon ([49] entnommen)

A.7. XP-Spektrum vom eisenhaltigen Katalysator



Peak name	Area/cps·eV	Ebin/eV	Sigma	Lambda	TF	Sens. Fact.	Norm. Area	Quant/at%	
Al2p Doublet 1	137.9628836	73.67	0.5371	22.89	0.716	8.803	15.67225760	3.19	3.19
Al2p Doublet 2	303.5369836	68	0.5371	22.96	0.713	8.793	0	0	
C1s Peak 1	378.5820778	284.83	1	20.29	0.837	16.983	22.29182581	4.54	4.54
O1s Peak 1	8268.593689	527.22	2.93	17.16	1.041	52.34	157.9784808	32.18	61.65
O1s Peak 2	7570.933630	525.13	2.93	17.19	1.039	52.331	144.6739720	29.47	
O1s Peak 3	0	527.22	2.93	17.16	1.041	52.34	0	0	
Si2p Doublet 1	817.5786322	103.33	0.817	22.53	0.731	13.456	60.75941084	12.38	28.4
Si2p Doublet 2	1057.784339	101.83	0.817	22.55	0.73	13.449	78.65152348	16.02	
Ni2p Doublet 1	1377.139620	851.81	22.18	12.61	1.552	434.07	3.17255272	0.65	1.41
Ni2p Doublet 2	1617.086043	857.59	22.18	12.53	1.566	435.21	3.715594196	0.76	
Fe2p Doublet 1	1233.674225	709.45	16.42	14.67	1.276	307.36	4.013710816	0.82	0.82

Abbildung A.7: XP-Spektrum des Katalysators 10Ni10Fe/H-ZSM-5 (CA137)

A.8. Charakterisierung des modifizierten Katalysators 10Ni10Co/meso-ZSM-5

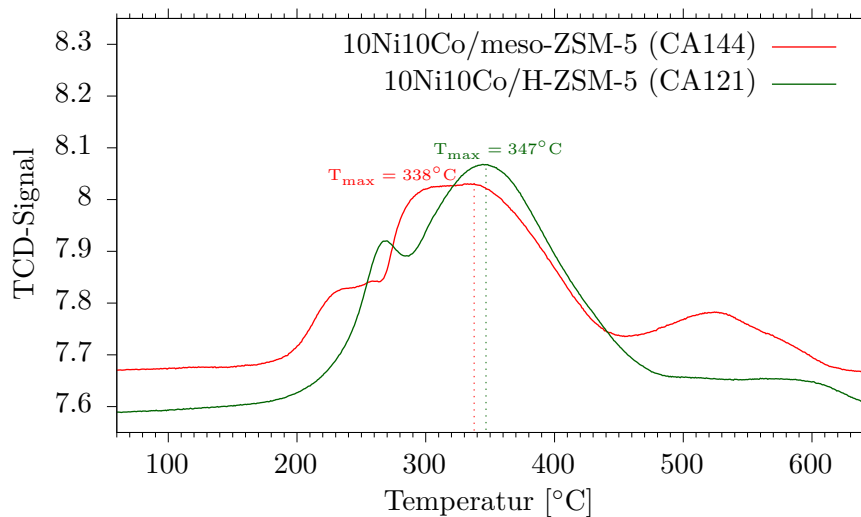


Abbildung A.8: TPR-Profil des modifizierten Katalysators 10Ni10Co/meso-ZSM-5 (CA144) im Vergleich zu 10Ni10Co/H-ZSM-5 (CA121)

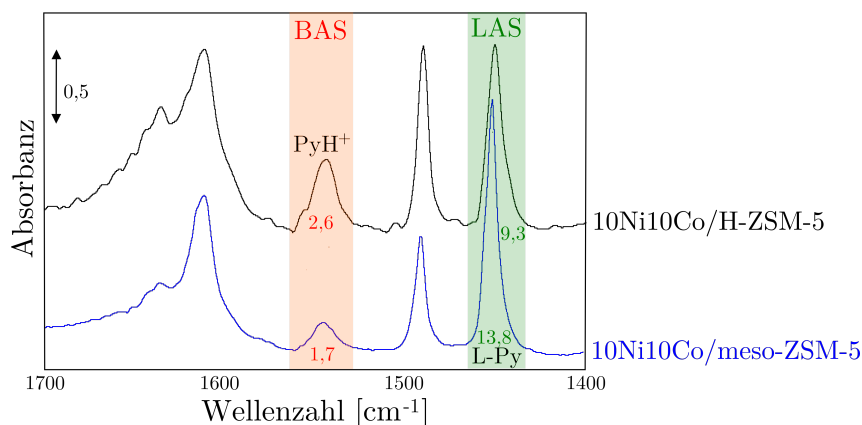


Abbildung A.9: IR-Spektren mit adsorbiertem Pyridin vom modifizierten Katalysator 10Ni10Co/meso-ZSM-5 im Vergleich zu 10Ni10Co/H-ZSM-5, gemessen bei 150 °C; die Flächen der Brønsted-aziden Zentren (BAS) zu Lewis-aziden Zentren (LAS) werden durch die Zahlen unter den Peaks wieder gegeben

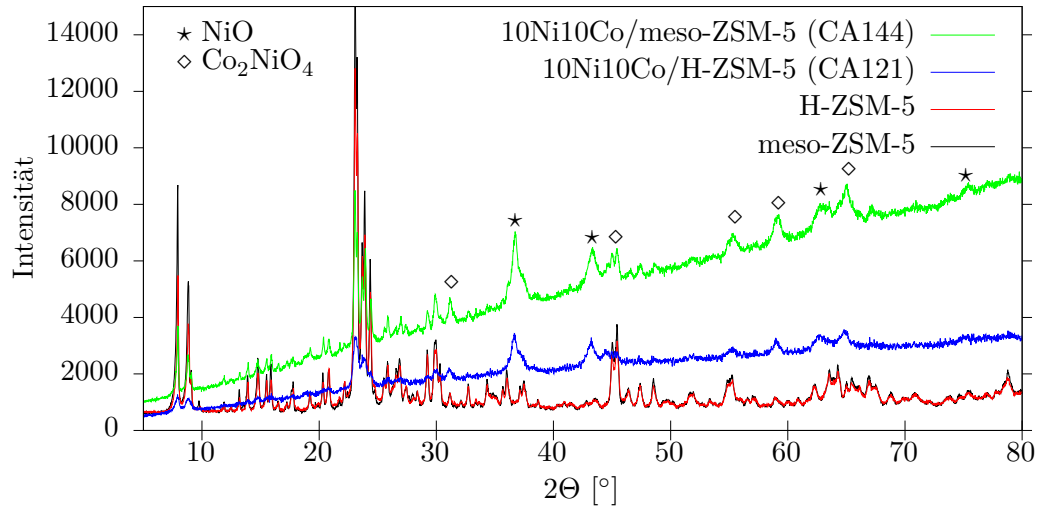


Abbildung A.10: Röntgendiffraktogramme des modifizierten Katalysators 10Ni10Co/meso-ZSM-5 (CA144) und des Trägers meso-ZSM-5 im Vergleich zu 10Ni10Co/H-ZSM-5 (CA121) und des Trägers H-ZSM-5

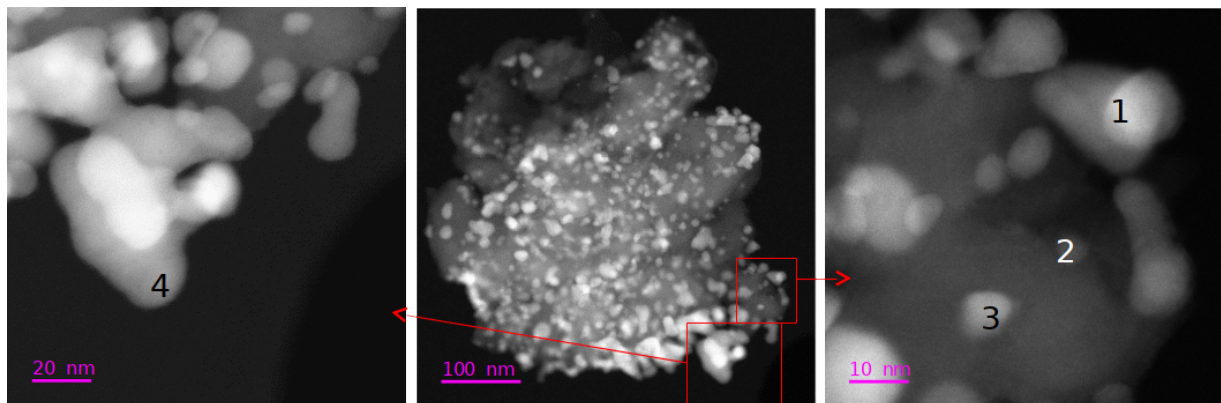
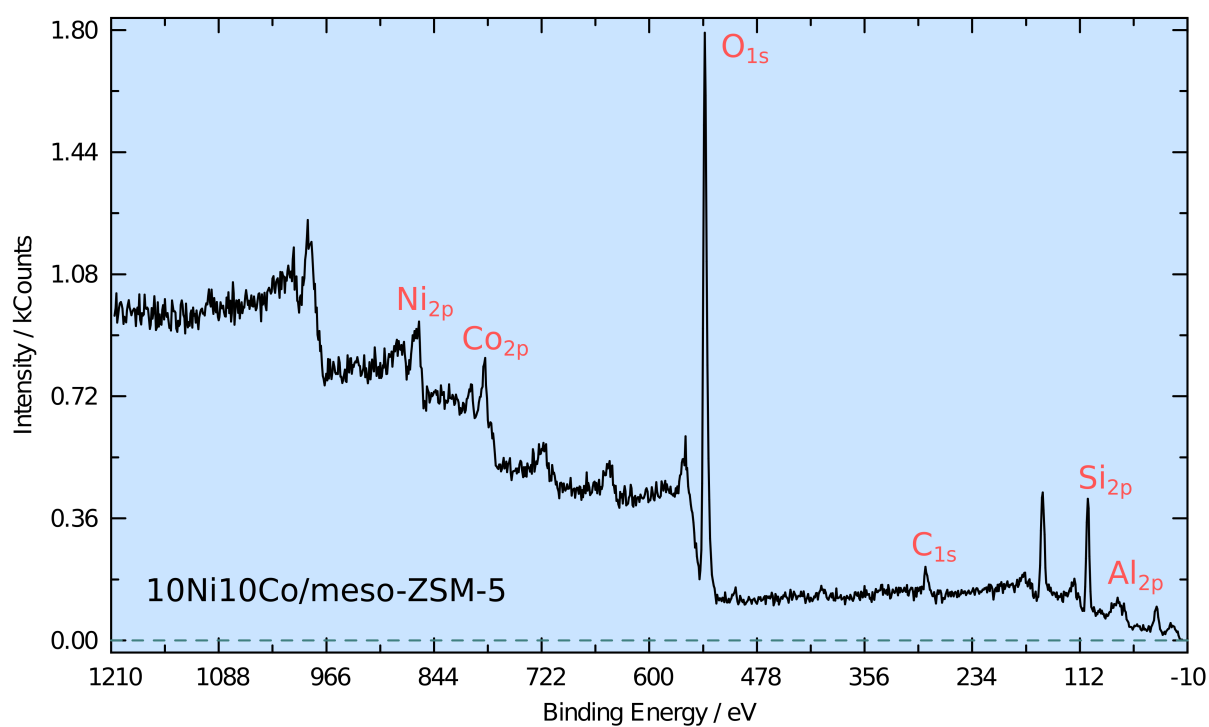


Abbildung A.11: TEM-EDX-Messung des Katalysators 10Ni10Co/meso-ZSM-5 (CA144); die Zahlen repräsentieren die Messstellen der EDX-Analyse. Eine Legierungsbildung mit einem geringen Nickelüberschuss liegt in den Partikeln an Position 1 und 4 vor, wohingegen die Partikel 2 und 3 zu gleichen Teilen aus Nickel und Kobalt bestehen.



Peak name	Area/cps·eV	Ebin/eV	Sigma	Lambda	TF	Sens. Fact.	Norm. Area	Quant/at%	
Co2p Doublet 1	1484.271487	786.75	19.16	13.56	1.412	366.85	4.045979122	1.34	1.95
Co2p Doublet 2	676.6359062	792.49	19.16	13.48	1.423	367.52	1.841045869	0.61	
Al2p Doublet 1	107.0506705	73.91	0.5371	22.89	0.716	8.803	12.16070323	4.02	4.02
Al2p Doublet 2	184.9238030	67.87	0.5371	22.96	0.713	8.793	0	0	
Ni2p Doublet 1	1405.988563	861.34	22.18	12.47	1.575	435.62	3.227550011	1.07	1.78
Ni2p Doublet 2	936.1753870	867.29	22.18	12.38	1.589	436.32	2.145611572	0.71	
O1s Peak 1	4935.094812	537.5	2.93	17.02	1.052	52.462	94.06989463	31.08	52.37
O1s Peak 2	2261.914072	535.89	2.93	17.04	1.05	52.424	43.14653732	14.25	
O1s Peak 3	976.2346292	534.03	2.93	17.07	1.048	52.416	18.62474491	6.15	
O1s Peak 4	141.8126505	531.45	2.93	17.1	1.045	52.358	2.708519244	0.89	
Si2p Doublet 1	995.0729419	102.82	0.817	22.54	0.73	13.443	74.02164263	24.46	30.56
Si2p Doublet 2	248.3197600	101.51	0.817	22.56	0.73	13.455	18.45557488	6.1	
C1s Peak 1	197.3815599	284.8	1	20.29	0.837	16.983	11.62230229	3.84	9.32
C1s Peak 2	239.8184975	286.38	1	20.27	0.838	16.986	14.11859752	4.66	
C1s Peak 3	42.42955031	288.89	1	20.24	0.84	17.002	2.495562305	0.82	

Abbildung A.12: XP-Spektrum des Katalysators 10Ni10Co/meso-ZSM-5 (CA144)

Wissenschaftlicher Lebenslauf

Person

Name: Christin Hummel, geb. Anacker
Geburtstag/-ort: 1985-04-29/ Rostock

Ausbildung

09/201407/2018 Promotion (Dr. rer. nat.)
Universität Rostock
10/200804/2014 Diplomchemikerin
Friedrich-Schiller-Universität Jena

Publikationen und Konferenzbeiträge

in Arbeit Artikel, „From black liquor to valuable fuel components“
06/2017 Vortrag zur 12. European Biomass Conference and Exhibition in Stockholm; C. Anacker, U. Armbruster, A. Martin; „Hydrodeoxygenation of pre-treated black liquor on a bimetallic NiCo/H-ZSM-5 catalyst: Evaluation of catalyst performances“
03/2017 Poster zum 50. Jahrestreffen deutscher Katalytiker in Weimar; C. Anacker, U. Armbruster, A. Martin; „Hydrodeoxygenation of pre-treated black liquor on a bimetallic NiCo/H-ZSM-5 catalyst“
09/2016 Workshop zum ERIFORE-Projekt (European research infrastructure for a circular forest bioeconomy)